

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE DIJON

(Mention Sciences)

par

REX ALBUQUERQUE

MASTER OF SCIENCES

* * *

1^{ère} THESE : POLAROGRAPHIE DE COMPOSES ORGANIQUES EN MILIEU ETHANOLIQUE TAMPONNE.

2^{ème} THESE : PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

* * *

Soutenues le - 1969, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. J. TIROUFLET	Président
		P. FOURNARI	} Examineurs
		M. PERSON	
		E. LAVIRON	

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE DIJON

(Mention Sciences)

par

REX ALBUQUERQUE

MASTER OF SCIENCES

* * *

1ère THESE : POLAROGRAPHIE DE COMPOSES ORGANIQUES EN MILIEU ETHANOLIQUE TAMPONNE.

2ème THESE : PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

* * *

Soutenues le — 1969, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. J. TIROUFLET	Président
		P. FOURNARI	{ Examineurs
		M. PERSON	
		E. LAVIRON	

INTRODUCTION

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Générale de la Faculté des Sciences de DIJON.

Je suis très heureux d'exprimer ma profonde gratitude :

à Monsieur le Professeur TIROUFLET qui m'a accueilli dans ce laboratoire et m'a toujours témoigné une grande bienveillance ;

à Monsieur LAVIRON qui a suivi mon travail à chaque étape avec beaucoup de compréhension et qui m'a fait profiter de sa haute compétence ;

à Monsieur FOURNARI et à Monsieur PERSON pour leur aide cordiale et pour leur participation à mon jury. ;

à tous mes amis du laboratoire pour la bonne ambiance que j'y ai trouvée tout au long de mon séjour et tout spécialement à Mesdemoiselles DEGRAND, LIVET et VADOT pour leur aide précieuse.

INTRODUCTION

Le présent travail, consacré à un examen du comportement polarographique de substances organiques dans l'éthanol pur ou dans des mélanges eau-éthanol, fait suite à une étude entreprise en 1965 au laboratoire de Chimie Organique Générale de la Faculté des Sciences de Dijon (1), (2). Les résultats obtenus au cours de cette étude concernaient la polarographie de dérivés carbonylés aromatiques en milieu éthanol tamponné, et avaient permis de mettre en évidence un comportement différent de celui observé en milieu aqueux.

Comme cela a été déjà noté (2), on ne trouve pratiquement pas d'étude systématique de composés organiques en milieu non-aqueux tamponné. Nous avons poursuivi l'étude entreprise en examinant le comportement d'autres fonctions organiques réductibles dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les dérivés carbonylés. Nous nous sommes d'autre part intéressés aux problèmes liés à la composition des mélanges eau-éthanol, et en particulier à l'influence de ces milieux sur les processus cinétiques et sur les phénomènes d'adsorption. Quelques études ont déjà été faites à ce sujet (3), mais les résultats obtenus sont loin d'avoir apporté une réponse satisfaisante à toutes les questions posées.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous parlerons brièvement de la technique polarographique et des conditions expérimentales qui avaient été déjà mises au point dans les études précédentes.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de diverses fonctions en solution éthanolique tamponnée.

Dans le troisième chapitre, nous examinerons de près l'influence de la composition des mélanges eau-éthanol sur le comportement polarographique de quelques composés organiques.

Nous entreprendrons ensuite une étude comparée de vagues cinétiques en solution aqueuse et en solution éthanolique.

TECHNIQUE POLAROGRAPHIQUE - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans notre étude, nous avons utilisé deux appareils :

- un polarographe potentiostatique TARKENT à trois électrodes ;
- un AUTOMATIC ELECTROSCAN 50.

L'électrode de travail est une électrode à goutte de mercure. La plupart de nos expériences ont été faites avec un capillaire ayant les caractéristiques suivantes : $a = 1,35$ mm/sec., $t = 4,0$ sec. on choisit comme ampère de travail en fonction de la hauteur de la colonne de mercure $h = 50$ cm.

Le fil de platine qui plonge dans la solution sert comme contre électrode ; son extrémité, qui est en contact avec la solution peut se recouvrir d'oxyde de platine, on nettoie périodiquement au papier de verre.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé à remplacement aqueux, reliée à la cellule d'électrolyse par un pont KNO_3 -agar agar. On évite la solution par un verre frité (pour limiter la diffusion de l'eau dans la solution anhydrique par le pont).

Dans la cellule polarographique Metrohm, nous plaçons l'électrode de référence, c'est à dire l'extrémité du verre frité, aussi près que possible de l'électrode à goutte et du côté opposé à l'électrode auxiliaire (fil de platine). Cette disposition permet de réduire au maximum la chute ohmique dans la solution. L'électrode de référence étant hors du champ électrique qui existe entre l'électrode à goutte et la contre électrode (4).

CHAPITRE I

TECHNIQUE POLAROGRAPHIQUE - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour notre étude, nous avons utilisé deux appareils :

- un polarographe potentiostatique TACUSSEL à trois électrodes ;
- un BECKMANN Electroscan 30.

L'électrode de travail est une électrode à goutte de mercure. La plupart de nos expériences ont été faites avec un capillaire ayant les caractéristiques suivantes : $m = 1,89 \text{ mg/sec.}$, $t = 4,0 \text{ sec.}$ en circuit ouvert dans l'éthanol, quand la hauteur de la colonne de mercure $h = 50 \text{ cm.}$

Un fil de platine qui plonge dans la solution sert comme contre électrode ; son extrémité, qui au contact des solutions peut se recouvrir d'oxyde ou d'impuretés, est nettoyée périodiquement au papier de verre.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé à remplissage aqueux, reliée à la cellule d'électrolyse par un pont KNO_3 -agar agar séparé de la solution par un verre fritté (pour limiter la diffusion de l'eau dans la solution anhydre à partir du pont).

Dans la cellule polarographique Metrohm, nous plaçons l'électrode de référence, c'est à dire l'extrémité du verre fritté, aussi près que possible de l'électrode à goutte et du côté opposé à l'électrode auxiliaire (fil de platine). Cette disposition permet de réduire au maximum la chute ohmique non compensée, l'électrode de référence étant hors du champ électrique qui existe entre l'électrode à goutte et la contre électrode (4).

En général, un polarogramme est tracé avec 10 ml de solution et à température constante : $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Toutes les manipulations sont faites autant qu'il est possible à l'abri de l'humidité. Dans ces conditions, le pourcentage total d'eau dans la solution reste inférieur à 0,15 % (1). Les solutions sont préparées par pesées à 0,1 mg près. L'oxygène étant plus soluble dans l'éthanol que dans l'eau, il est nécessaire de faire barboter l'azote plus longtemps (10 à 15 mn). Pour éviter l'évaporation du solvant avec le passage prolongé d'azote, on fait précéder la cellule d'un barboteur contenant de l'alcool éthylique.

Produits :

Solvant : Nous avons employé l'alcool éthylique absolu R.P. Prolabo sans autre purification. Constante diélectrique $\epsilon = 24,3$ (cf. $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5$) ; viscosité $\eta_{25^{\circ}} = 1,096$ c.p. (cf. $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,954$ c.p.).

Sel de fond : Nous avons utilisé le chlorure de lithium anhydre à 0,1 M/l. Même s'il n'est pas totalement dissocié dans l'éthanol, à cette concentration, il élimine le courant de migration et assure une bonne conductivité. La résistance d'une telle solution éthanolique est d'environ 2000 Ω à la chute de la goutte -à peine supérieure à la résistance en milieu aqueux.

Les produits pour les tampons et la plupart des substances étudiées se trouvent dans le commerce. Quelques unes ont été préparées ou purifiées avant usage.

Gamme de tampons :

Les tampons sont préparés à l'aide d'acides ou de bases faibles et de leurs sels. Les acides sont neutralisés partiellement par l'éthylate de lithium, les bases par l'acide chlorhydrique en solution éthanolique.

Préparation de l'éthylate de lithium : 0,35 mg environ de lithium sont immergés dans une dizaine de millilitres d'éthanol absolu. Quand le lithium devient brillant, il est transféré à un erlenmeyer qui contient environ 50 ml d'éthanol absolu désoxygéné. La dissolution est lente au début puis elle s'accélère (refroidissement si nécessaire). 5 ml de cette solution sont dilués dans environ 100 ml d'eau et dosés par l'acide sulfurique normal. La solution de l'éthylate est ramenée à 0,2 M.

La solution éthanolique de l'acide chlorhydrique est préparée en dissolvant HCl gazeux sec dans l'éthanol absolu et en le dosant par la soude.

Les tampons sont préparés de la façon suivante : dans une fiole de 50 ml, on place 1 mM d'acide benzoïque par exemple, 20 ml de LiCl 0,5 M/l et 2,5 ml d'éthylate de lithium 0,2 M. On complète à 50 ml. En mélangeant volume à volume le tampon et la substance à polarographier, on a finalement : concentration de LiCl = 0,1 M ; concentration d'acide = 0,01 M.

Les tampons ainsi préparés sont les suivants :

	$pK_{\text{litt.}}$ à force ionique nulle (5)	pK en présence de 0,1 M LiCl
Acide dichloracétique	6,9 ^a	6,77 (1)
Acide chloracétique	8,5 ^a	8,11 (1)
Acide benzoïque	10,1 ^a	9,55 (1)
Véronal	13,6 ^b	12,72 (1)
Phénol	15,7 ^c	14,7 (1)
Pyridine	4,7 ^a	6,4
o-bromaniline	3,1 ^a	4,8

On peut remarquer une influence certaine de la force ionique sur la valeur du pK . Cette influence semble d'autant plus importante que la valeur du pK est plus élevée.

Cette gamme de tampons est utilisable pour la région de pH entre 4

et 15. Pour $\text{pH} < 4$, nous employons une solution éthanolique d'acide chlorhydrique ($\text{pK} = 2,1$) ou d'acide perchlorique -mais ceci présente l'inconvénient d'introduire environ 0,35 % d'eau dans la solution-. Pour $\text{pH} > 15$, nous utilisons la solution de l'éthylate de lithium. En supposant que LiOEt est totalement dissocié (6) et que la constante d'autoprotolyse de l'éthanol $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}^+]$ $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] = 10^{-18,9}$ (7), nous avons pour 0,1 M LiOEt , $\text{pH} = 17,9$; pour 0,01 M LiOEt , $\text{pH} = 16,9$.

Mesure des pH :

Nous utilisons une électrode de verre à remplissage éthanolique, une électrode au calomel saturé étant l'électrode de référence. La jonction est constituée par une solution saturée de KCl ou LiCl dans l'éthanol. Ces deux électrodes ainsi que le pH mètre (Type TS 70) sont fabriqués par les Etablissements TACUSSEL. Toutes nos mesures de pH sont faites à 25°C .

Nous avons préparé les tampons de référence utilisés dans les milieux hydroéthanoliques suivant les indications de BATES et coll. (8).

En traçant le polarogramme de chaque tampon seul, nous avons obtenu le potentiel de décharge des différents tampons :

0,1 M LiOEt	- 2,05 V
Phénol	- 2,00
Véronal	- 1,85
Acide benzoïque	- 1,68
Acide chloracétique	- 1,5
Acide dichloracétique	- 1,3
o-bromaniline	- 1,15
Pyridine	- 1,15
0,1 M HCl	- 1,0
0,1 M HClO_4	- 1,0

Les courbes voltammétriques à balayage linéaire (et cyclique) de tension, ainsi que les courbes $i = f(t)$ ont été enregistrées sur un ensemble oscillographique pour méthodes voltammétriques à trois électrodes TACUSSEL. Cet ensemble permet de travailler sur la première goutte.

Pour le tracé de ces courbes, nous avons utilisé un capillaire à long temps de chute qui présentait les caractéristiques suivantes :

- hauteur de la colonne de mercure : 59 cm ;
- masse de mercure m écoulée par seconde dans l'air = 0,228 mg/s.

Les courbes électrocapillaires ont été enregistrées sur un polarographe TACUSSEL à trois électrodes muni d'un tiroir spécial TV II GD.

CHAPITRE II

ETUDE DE DIVERSES FONCTIONS EN SOLUTION ETHANOLIQUE TAMPONNEE

Peu d'études systématiques ont été faites dans l'éthanol. RUNNER et WAGNER (6, 9, 10) ont étudié quelques dérivés nitrés : les nitracétanilides, les nitranilines et nitrobenzimidazoles. Ils ont établi une gamme de tampons utilisable dans l'alcool mais n'ont pas mesuré avec précision le pH des solutions polarographiées. (Leur étude portait surtout sur une comparaison du comportement polarographique des isomères ortho-, méta- et para-, et sur le phénomène de chélation dans le cas de l'isomère ortho).

LAVIRON et LUCY (2) ont fait une étude détaillée de quelques dérivés carbonylés aromatiques qui leur a permis d'interpréter certains aspects de la réduction polarographique des aldéhydes et des cétones en milieu aqueux. Ils ont aussi mis en évidence l'hémiacétalisation des divers aldéhydes nitrés et de formylpyridines (1). Cette hémiacétalisation est beaucoup plus intense que l'hydratation ne l'est dans l'eau.

Pour notre étude, nous avons examiné la réduction de diverses autres fonctions et comparé ces résultats avec ceux obtenus en milieu aqueux. De façon générale, le mécanisme de réduction est analogue à celui observé en solution aqueuse, ce que les propriétés de deux solvants permettaient de prévoir.

I - Fonctions se réduisant sans intervention de protons dans le stade déterminant de la réaction :

Pour ces fonctions, $E_{1/2}$ est indépendant du pH s'il n'y a pas de recombinaison antécédente de la molécule avec un proton.

- 1°) Dérivés halogénés : - aliphatiques : CCl_4 , CHI_3
 - hétérocycliques : divers halogénopyridines,
 2-iodothiophène, 4-iodopyrazole, tri-iodoimi-
 dazole, 5-iodothiazole.
 - alicycliques : halogéno-camphres.

Comme dans l'eau, la facilité de réduction est dans l'ordre $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ et plus grande quand il y a plusieurs atomes d'halogènes.

La réduction a lieu en une seule vague à 2 F qui s'accorde avec le mécanisme proposé pour les milieux aqueux (51).

Pour des dérivés halogénés de bases hétérocycliques, le $E_{1/2}$ augmente avec le pH pour des valeurs de pH plus élevées que leur pK_a (ceci sera étudié en détail dans le chapitre IV).

Halogénocamphres : Nous avons polarographié en solution éthanolique plusieurs dérivés halogénés du camphre et du nitrocamphre et obtenu des vagues bien définies à 2 F qui correspondent au départ de l'halogène. LIMOSIN (11) a signalé que quelques-uns de ses dérivés sont réduits à des potentiels trop positifs pour que l'on puisse les mesurer avec l'électrode à goutte (dans 20 % d'éthanol). Dans EtOH absolu, le $E_{1/2}$ de la vague de réduction de l'halogène est beaucoup plus négatif (environ 0,5 V). Cela permet une plus grande facilité et une meilleure précision pour la mesure de $E_{1/2}$.

Dérivés halogénés	E 1/2		$\Delta E_{1/2}$
	20 % EtOH (11)	100 % EtOH	
α, α' -dichlorocamphre { 1ère vague 2ème vague	- 0,60 - 1,60	- 1,09	0,49
α -bromocamphre	- 0,57	- 1,08	0,51
α' -bromocamphre	- 0,35	- 0,87	0,52
α, α' -dibromocamphre { 1ère vague 2ème vague	+ 0,15 - 0,55	+ 0,05 - 1,09	0,54
α -chloro- α' -nitrocamphre	+ 0,04	- 0,42	0,46
α' -chloro- α -nitrocamphre	+ 0,14	- 0,07	
α -bromo- α' -nitrocamphre		+ 0,07	
α' -bromo- α -nitrocamphre		+ 0,07	

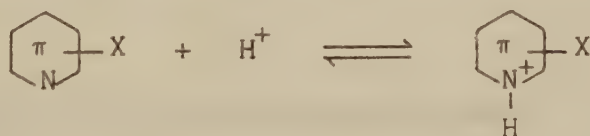
2°) Dérivés éthyléniques : Nous n'avons polarographié que trois dipyridyl éthylènes-1,2 (les 4-4', 2-2' et 2-4').

En solution aqueuse, les dipyridyl-éthylènes sont adsorbés à l'électrode à gouttes de mercure et cette adsorption inhibe leur réduction. Le polarogramme en milieu acide présente une sorte de pré vague suivie par une brusque élévation du courant jusqu'au palier de diffusion, ce qu'on explique par la réduction brutale du film du dépolarisant quand le potentiel est assez élevé (12).

En solution éthanolique, comme on peut le prévoir, ce phénomène est absent, bien que les polarogrammes présentent quelquefois des maxima. A tous les pH, il y a une vague à 2 F. Le graphique $E_{1/2} = f(\text{pH})$ est d'une forme sigmoïde, l'augmentation de $E_{1/2}$ étant due à la protonisation du noyau pyridinique.

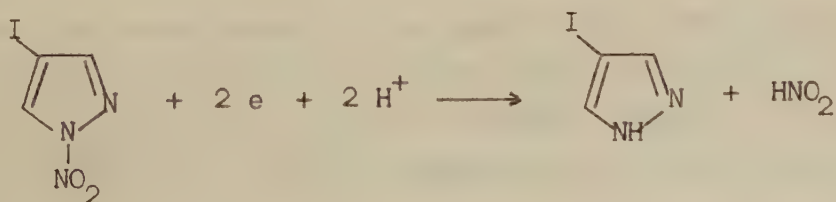
3°) Dérivés N-substitués de bases hétérocycliques :

a) N-alkyl : Les sels quaternaires (formés par l'action de CH_3I avec les halogéno-pyridines et les halogéno-thiazoles) se comportent en solution éthanolique exactement comme en milieu aqueux. Nous trouvons les caractéristiques habituelles des dérivés halogénés : invariance du potentiel de demi-vague et de la hauteur de vague vis-à-vis du pH parce que l'équilibre :



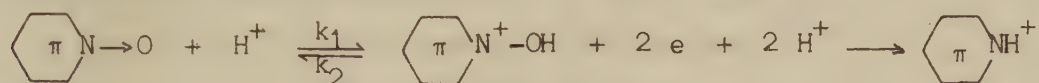
ne peut plus avoir lieu.

b) N-nitré : Pour la réduction polarographique du 4-iodo-N-nitro-pyrazole dans l'éthanol anhydre, nous obtenons une vague à 2 F dont le potentiel de demi-vague est indépendant du pH. Comme en milieu aqueux, le mécanisme doit être :



Toutefois, en EtOH, on ne remarque pas en milieu alcalin, le déplacement (observé en milieu aqueux) de $E_{1/2}$ vers les potentiels plus négatifs (13).

c) N-oxyde : Le comportement polarographique du pyridine N-oxyde et de l'acide picolinique N-oxyde sont tout à fait semblables. Contrairement à ce qu'il se passe en solution aqueuse, où la vague de réduction disparaît complètement à pH environ 9, en milieu éthanolique, il y a une vague de réduction à tous les pH. Donc nous avons non seulement la vague de la forme protonisée, mais aussi celle de l'anion. Avant le pK , le $E_{1/2}$ est presque indépendant du pH, après il varie linéairement ; la facilité de la réduction dépend de la vitesse de recombinaison selon le mécanisme :



(Cf. chapitre IV pour la discussion de vagues cinétiques).

Ce mécanisme est confirmé par le comportement de $\text{Pyridinium N-oxide-} \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^-$

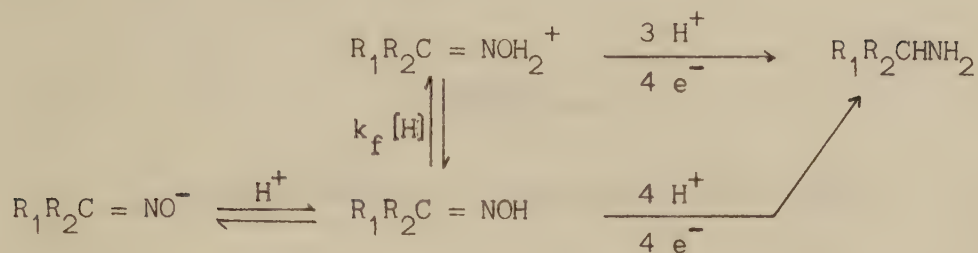
que nous avons préparé selon les données de la littérature (14). A notre connaissance, ce type de composé n'a jamais été polarographié jusqu'ici, même en milieu aqueux. Comme il fallait s'y attendre, le $E_{1/2}$ en milieu aqueux ou alcoolique, est indépendant du pH.

II - Fonctionsse réduisant avec intervention de protons :

1°) Oximes et thiosemicarbazones : Nous avons polarographié quelques oximes et thiosemicarbazones dérivées des aldéhydes hétérocycliques. Leur comportement ne diffère guère de celui en milieu aqueux sauf qu'on n'observe jamais la vague en S (15).

En milieu assez acide, l'oxime existe entièrement sous forme de son acide conjugué. $E_{1/2}$ est indépendant du pH. Quand le $\text{pH} > pK_a$, le $E_{1/2}$ augmente linéairement avec le pH (cf. vagues cinétiques, chapitre IV) vers pH 10, apparaît une nouvelle vague aux potentiels beaucoup plus négatifs qui correspond à

la forme non protonisée. Le mécanisme est sans doute :



2°) Dérivés C-nitrés :

a) Cas général : Nous avons étudié une douzaine de dérivés nitrés.

Les suivants ont un comportement plus ou moins semblable :

- nitrobenzène, p-nitrotoluène
- nitrothiophènes 2- et 3-
- nitropyridines 2- et 3-
- 4 nitropyridine N-oxide
- 4 nitropyrazole

Comme en milieu aqueux, le courant de diffusion correspond à 4 F à tous les pH, c'est à dire à la réduction en hydroxylamine. La seconde vague à 2 F en milieu acide qui correspond à la réduction en amine, si elle se présente avant la décharge du tampon, n'est pas bien définie. On a déjà remarqué d'ailleurs que cette deuxième vague, même en solution aqueuse, est très sensible à la présence de substances tensioactives (16).

Contrairement à ce qu'il se passe en milieu aqueux, la courbe $E_{1/2} = f(\text{pH})$ se compose de trois segments de droite :

- 1'un en milieu acide au-dessous de pH 6
- le second de pH 6 à pH 12,5
- le troisième au-dessus de pH 12,5.

Les valeurs de la pente $\Delta E_{1/2} / \Delta \text{pH}$ pour les trois segments sont (en moyenne) : 100 mV, 45 mV et 0 par unité de pH. En milieu aqueux $E_{1/2}$ change linéairement avec le pH jusqu'à pH $\approx$ 10 et $\Delta E_{1/2} / \Delta \text{pH} \approx 60$ mV. (Voir tableau I)

TABLEAU I

Caractéristiques du graphique $E_{1/2} = f(\text{pH})$

Dérivé nitré	pH du changement de pente		pente $\Delta E_{1/2} / \Delta \text{pH}$ mV/npH	
	I	II	1er segment	2ème segment
Nitrobenzène	6,0	12,5	121	42
p-nitrotoluène	6,75	12,5	99	48
2-nitrothiophène	6,25	12,75	103	44
3-nitrothiophène	6,25	12,75	110	49
2-nitropyridine	6,75	12,5	147	36
3-nitropyridine	7,00	12,75	127	58
4-nitropyrazole	5,5	12,75	125	38
4-nitropyridine N-oxyde	6,75	12,5	117	41
o-nitrophénol	5,75	-	100	54

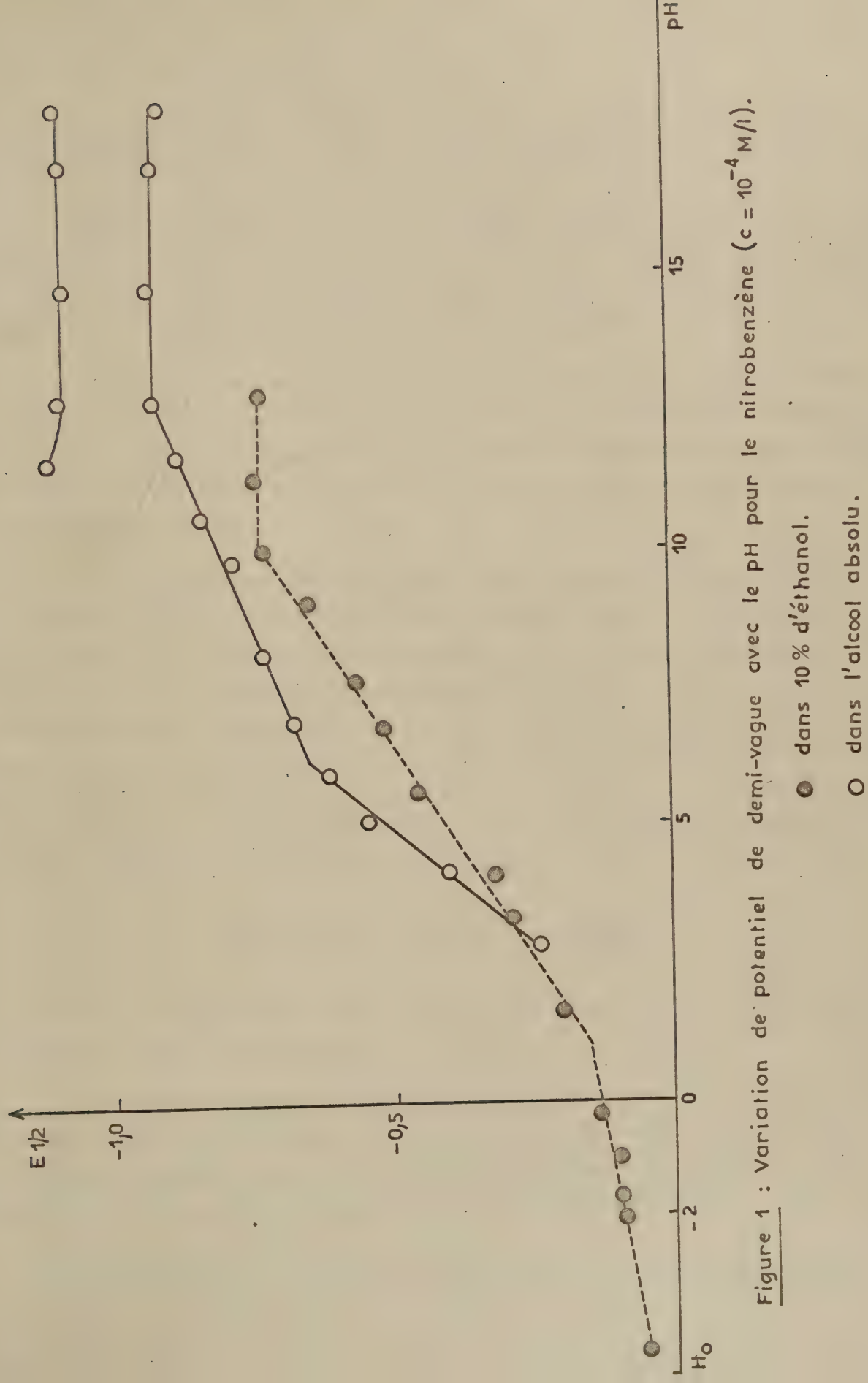


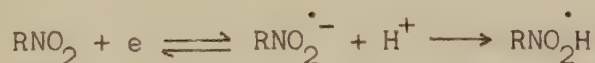
Figure 1 : Variation de potentiel de demi-vague avec le pH pour le nitrobenzène ($c = 10^{-4}$ M/l).

La figure 1 montre la nette différence entre le comportement en solution éthanolique et celui en milieu aqueux pour le nitrobenzène.

Nous avons repris les résultats de RUNNER et WAGNER (6, 9) sur les nitroanilines et les nitroacétanilides en introduisant une correction très approximative pour déterminer le pH de leurs solutions. Pour les graphiques $E_{1/2} = f(\text{pH})$, nous avons trouvé la même coupure autour de pH 7.

L'examen du graphique donné par HOLUBEK et VOLKE (52), lors de l'étude de la variation du $E_{1/2}$ des 2- et 3- nitro-pyridines en fonction du pH dans 50 % d'éthanol, fait apparaître également un changement de pente analogue, alors qu'en milieu aqueux, la variation est linéaire. Les auteurs n'ont fait aucun commentaire sur cette différence.

Cette scission est sans doute liée à une différence de protonisation en milieu aqueux et en milieu éthanolique. Même en milieu aqueux, le mécanisme n'est pas tout à fait clair. D'après certains auteurs (17) il y aurait préprotonisation; la cinétique de cette protonisation expliquerait la variation du potentiel de demi-vague. Cependant cette préprotonisation ne permet pas d'expliquer l'énorme différence qui existe entre le pK réel (- 10 environ) et le pK apparent (+ 10 environ) des dérivés nitrés aromatiques même si elle s'effectue en surface. Il semble plus raisonnable d'admettre que l'addition du proton n'a lieu qu'après l'addition réversible d'un électron suivant le schéma :



Dans ces conditions, on doit observer une variation de $E_{1/2}$ en fonction de pH par suite du déplacement de l'équilibre.

En milieu alcoolique, on peut supposer que la région intermédiaire (pH 6 à pH 12,5), où $E_{1/2}$ se déplace de 45 mV par unité de pH, est encore due à la postprotonisation du radical anionique. Dans la région plus acide, (pente de 100 mV par unité de pH), il y aurait protonisation antécédente.

En milieu alcalin (pH > 12), la vague à 4 F se scinde en deux parties.

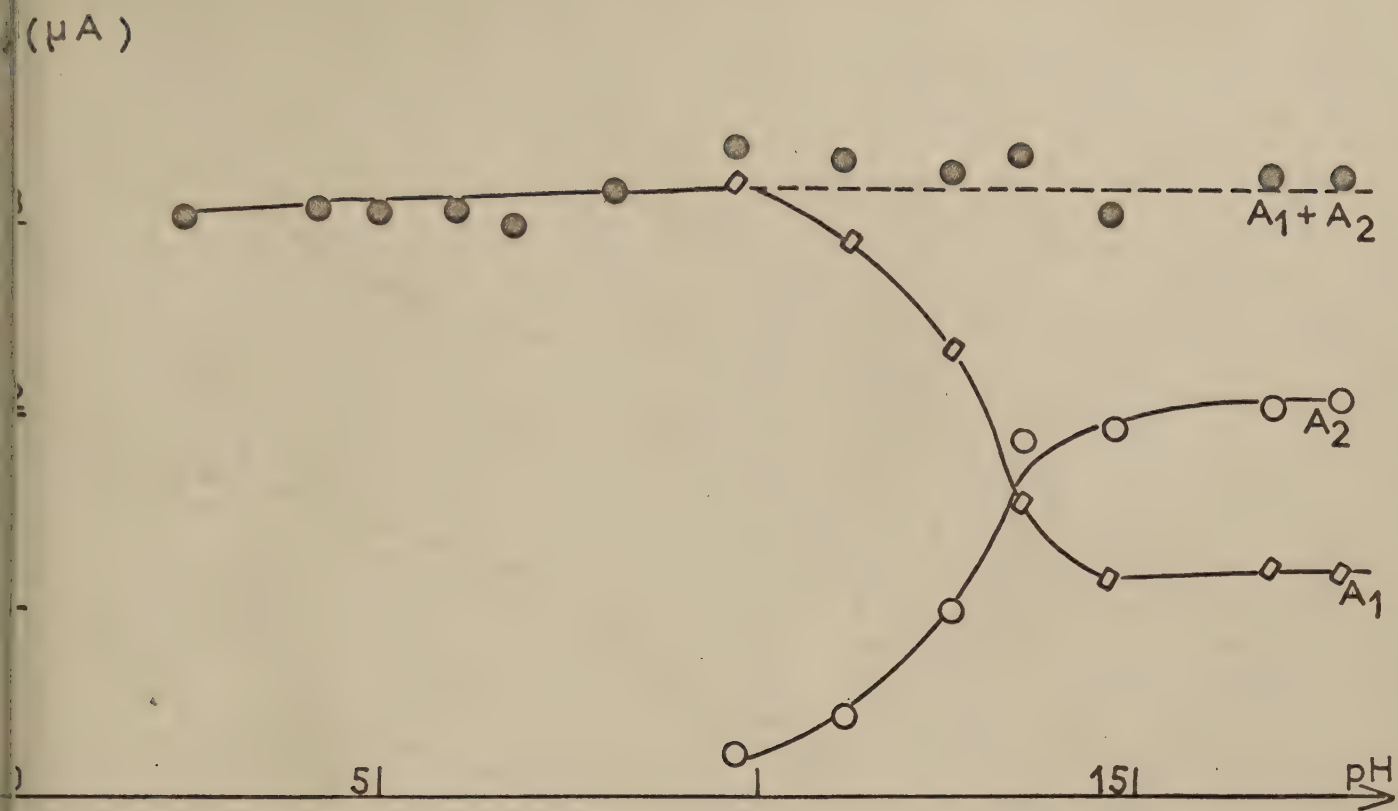


Figure 2 $i = f(pH)$ pour le p-nitrotoluène $C = 10^{-4} M/l$

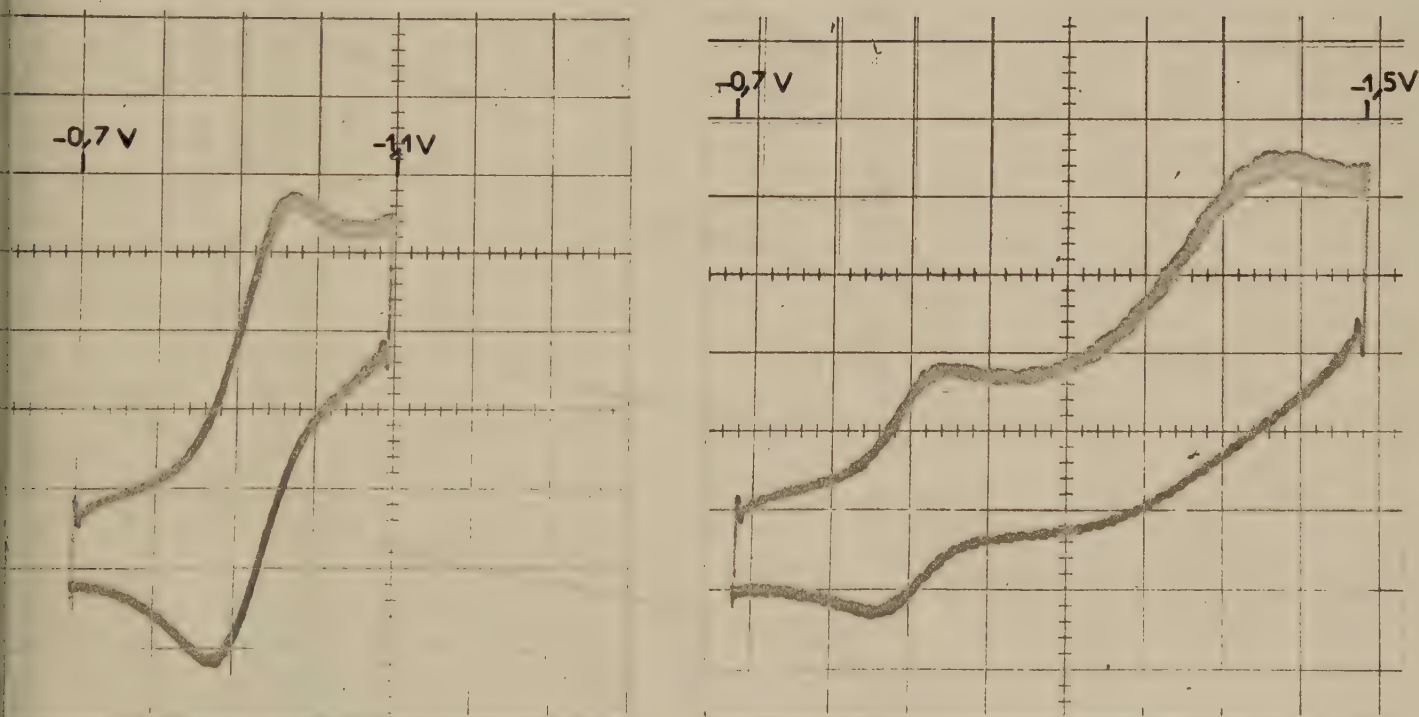


Figure 3 : Courbes oscillographiques du p-nitrotoluène dans l'éthanol. $c = 10^{-4} M/l$. Tampon véronal $pH = 12,8$.

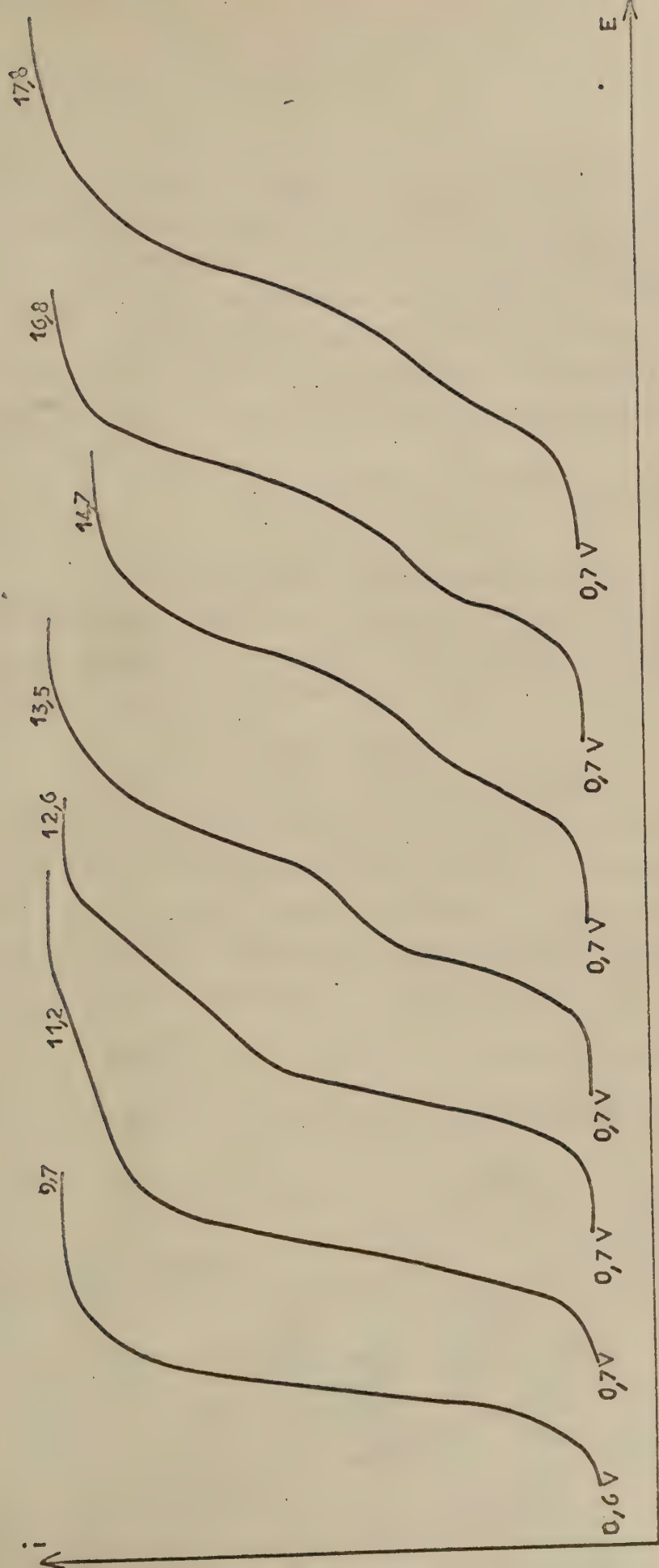
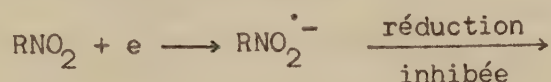


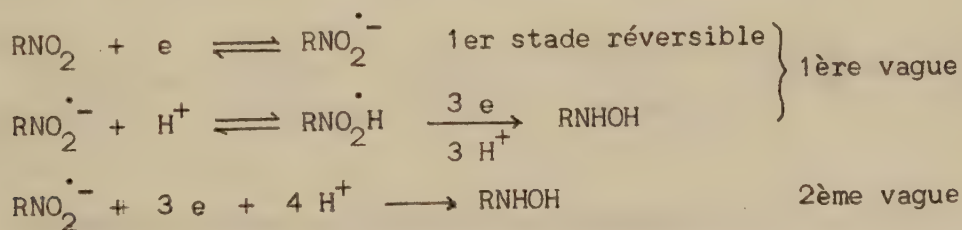
Figure 4 : Evolution en fonction du pH des polarogrammes du p-nitrotoluène en milieu alcalin
 ($c = 10^{-4}$ M/l).

La figure 2 donne la variation du courant de diffusion i en fonction du pH pour le p-nitrotoluène. Ce phénomène est sans doute lié à la présence d'alcool. En milieu aqueux, cette scission a été déjà signalée en présence de certaines substances tensioactives comme la gélatine et le camphre (18), ou en présence d'un certain pourcentage d'alcool (19). On peut l'attribuer à des effets d'inhibition : la substance tensioactive adsorbée à la surface de l'électrode inhibe la réduction du radical anion formé préalablement :

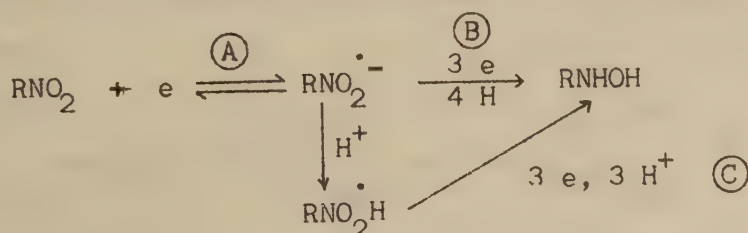


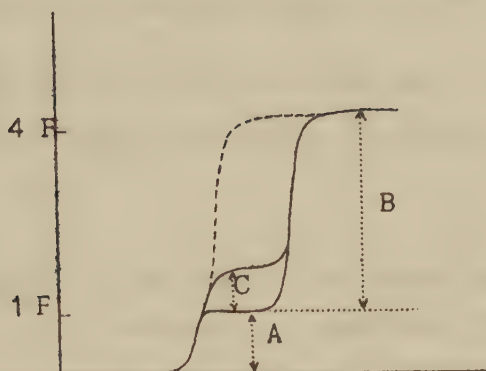
La résonance électronique paramagnétique et la voltammétrie cyclique montrent bien la présence du radical anion même en solution aqueuse à $\text{pH} > 7$, et surtout en milieu alcalin (20). Par oscillographie à variation linéaire de tension, nous avons confirmé la réversibilité de la première vague (fig. 3).

Les polarogrammes en milieu alcalin (fig. 4) montrent la décroissance de la première vague jusqu'à la hauteur d'environ 1 F. On peut penser que, lorsque le pH n'est pas trop élevé, le radical anion formé à 1 F peut se protoniser et se réduire en l'hydroxylamine. Cela devient plus difficile quand le pH augmente. On doit trouver enfin une vague à 1 F qui correspond à la formation du radical anion et une deuxième vague à 3 F qui correspond à la réduction directe de ce radical. Les stades de la réduction en milieu alcalin sont donc :



ou schématiquement :

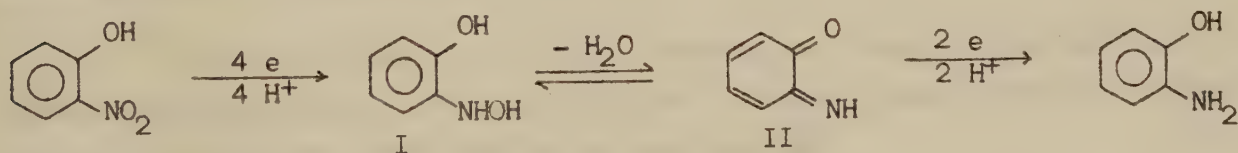




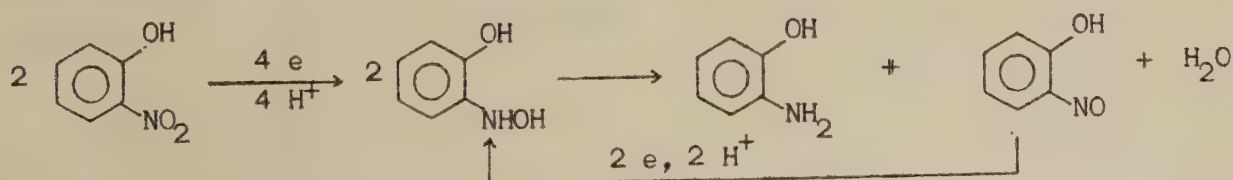
Il y aurait compétition entre le processus (B) et (C) ; le deuxième donnerait une vague cinétique, mais cela est difficile à vérifier parce que la première vague correspondrait à (A) + (C). La contribution cinétique pourrait aussi expliquer le fait que la valeur limite de la vague A est toujours plus grande que 1 F.

b) Cas particuliers : Pour terminer, nous mentionnons le comportement particulier d'autres dérivés C-nitrés.

i) o-nitrophénol : En milieu aqueux, on a noté aux pH acides et alcalins, une seule vague à 6 F. Le mécanisme proposé par divers auteurs (21, 23) est le suivant :



La déshydratation de l'hydroxylaminophénol (I) à la quinone-imine (II) est catalysée par les acides et les bases. II est réductible à des potentiels où I est stable. Une interprétation récente (24) fait appel au mécanisme de dismutation suivant :



Dans l'éthanol, on n'observe jamais une seule vague à 6 F.

Comme pour les autres dérivés nitrés dans l'alcool, le graphique $E_{1/2} = f(\text{pH})$ montre une coupure vers pH 6. La scission de la vague en milieu alcalin disparaît à pH 15.

ii) 4-nitroimidazole : Ce produit a été étudié en milieu aqueux par LAVIRON et PERSON (25) qui ont mis en évidence le phénomène d'autocatalyse : aux pH intermédiaires, la réduction de la substance est favorisée par la ~~forme réduite~~ ^{forme réduite} ~~dépolarisant~~ ^{forme réduite} adsorbée. Le potentiel de demi-vague est donc déplacé aux valeurs plus positives.

En solution éthanolique, on observe également ce même phénomène bien que les conclusions que l'on peut tirer de l'étude de la courbe $i = f(t)$ soient moins nettes qu'en milieu aqueux.

iii) α -nitrocampbre : Son comportement en solution aqueuse a été récemment étudié par LIMOSIN (11). En milieu éthanolique, la réduction a également lieu en trois vagues différentes selon la région du pH :

A_1 en milieu acide, dont le $E_{1/2}$ se déplace presque linéairement avec le pH.
 A_3 en milieu alcalin, dont le $E_{1/2}$ est sensiblement invariant.
 et A_2 à des pH intermédiaires (cf. fig. 5).

A pH 7, la vague A_1 commence à diminuer et atteint la moitié de sa hauteur originale pour pH $\approx 7,9$. Cf. pK par U.V. $\approx 8,0$ dans l'éthanol, qui montre que la vitesse de recombinaison est négligeable.

Contrairement à ce qu'il se passe en solution aqueuse (où à partir de pH 5 environ le courant total correspond à 6 F), nous trouvons toujours un courant de diffusion qui correspond à 4 F. Par contre pour les dérivés halogénonitrés du campbre, le courant total pour la réduction du groupe nitré correspond toujours à 6 F, comme en milieu aqueux.

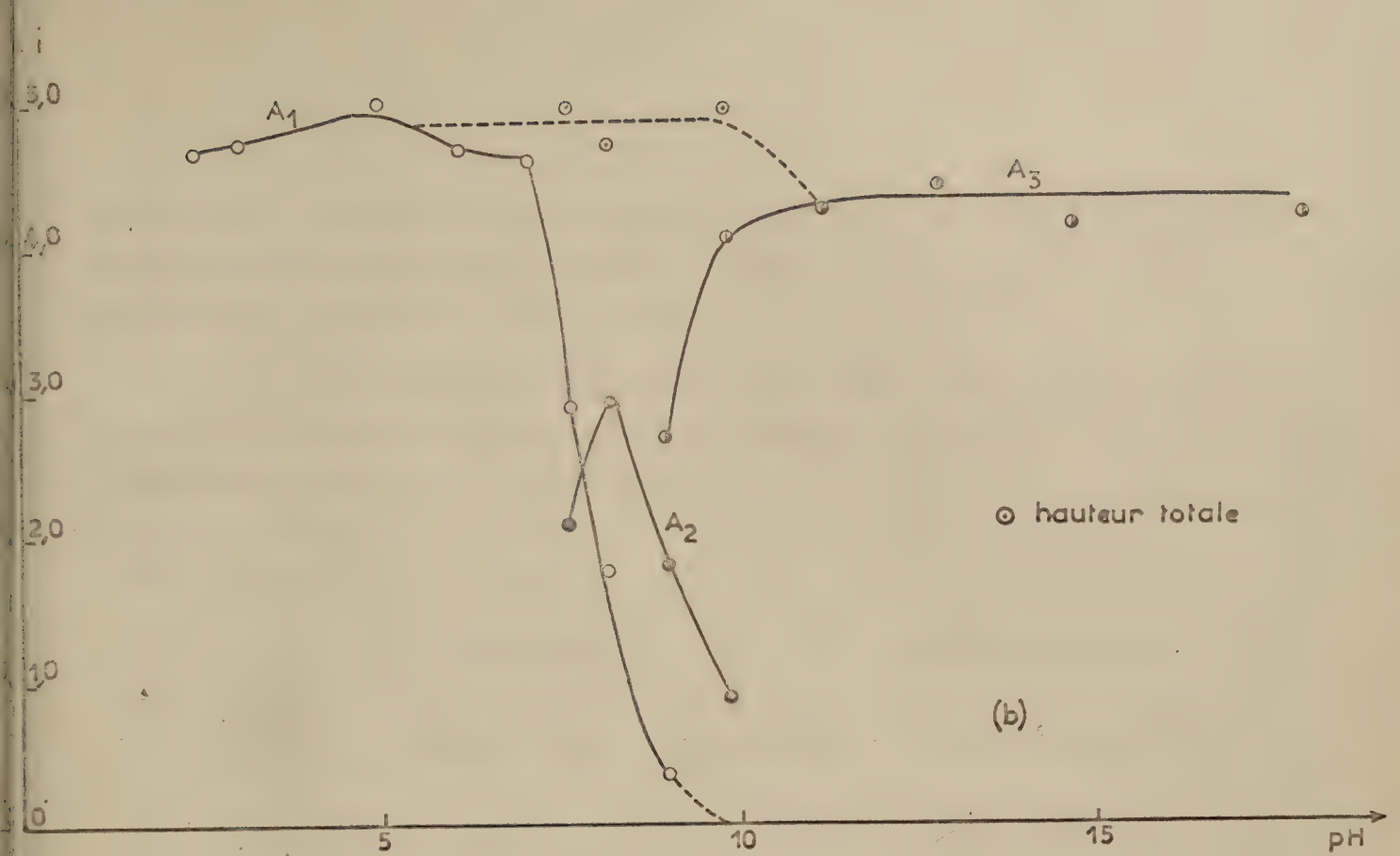
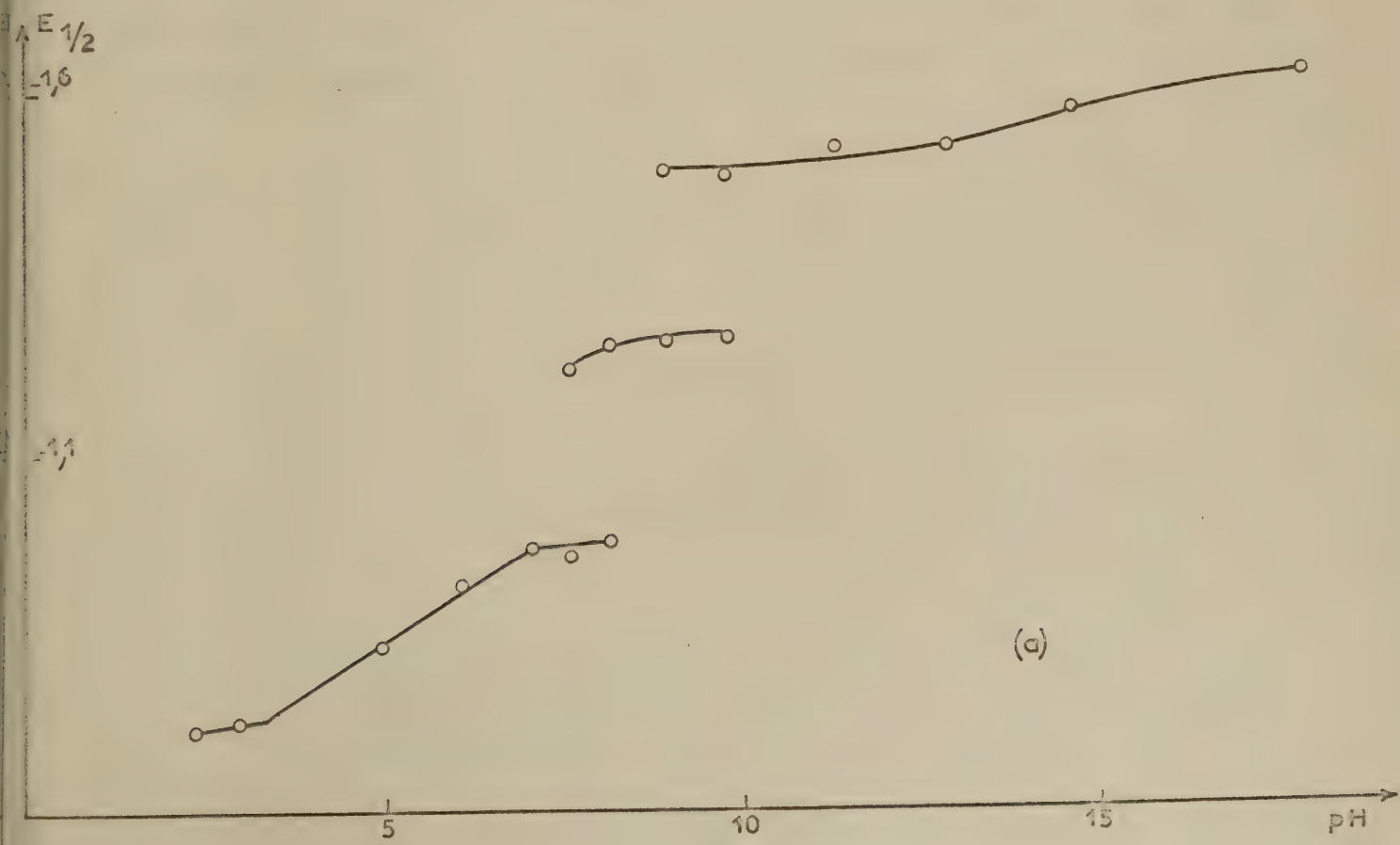
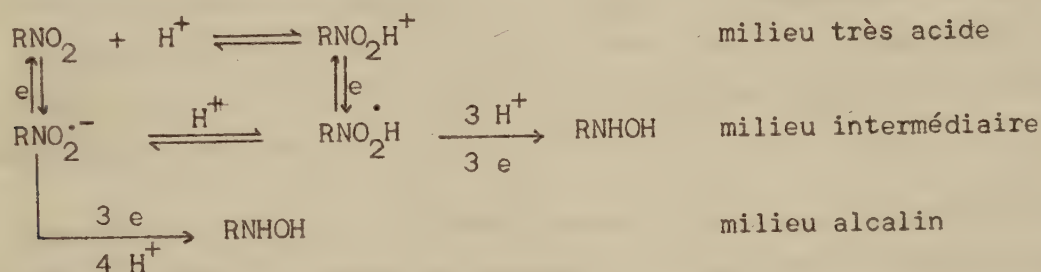


Figure 5 : (a) $E_{1/2} = f(\text{pH})$ pour le α -nitrocamphre $c = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$
 (b) $i_d = f(\text{pH})$



Conclusion : L'étude de diverses fonctions montre que le comportement polarographique en milieu éthanolique ressemble en général à celui en milieu aqueux, le comportement du groupement nitré faisant toutefois exception.

Il semble difficile de donner, à partir des résultats obtenus, une interprétation détaillée du mécanisme de la réduction du groupement NO_2 . Comme nous l'avons mentionné, les mécanismes proposés pour le milieu aqueux ne sont eux-mêmes pas très satisfaisants. En milieu éthanolique, nous pouvons cependant proposer le schéma global suivant :



Un mécanisme assez analogue avait été proposé par HOLLECK (18) pour interpréter les résultats obtenus lors de la réduction de dérivés nitrés en milieu aqueux et en présence de substances tensio-actives.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE MELANGES EAU-ETHANOL SUR LES POTENTIELS DE DEMI-VAGUE ET LES COURANTS DE DIFFUSION

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié diverses fonctions organiques en solution éthanolique tamponnée, et comparé le comportement polarographique et le mécanisme de réduction avec ceux dans l'eau. La comparaison portait plutôt sur les relations $E_{1/2} = f(\text{pH})$ et $i_d = f(\text{pH})$ dans chacun des solvants que sur les valeurs absolues de $E_{1/2}$ ou de i_d .

Dans ce chapitre, nous étudions comment et pourquoi le potentiel de demi-vague et le courant de diffusion changent en allant d'une solution purement aqueuse à une solution purement éthanolique en passant par des solutions aqueuso-éthanoliques intermédiaires.

Nous avons étudié principalement les composés organiques dont le potentiel de demi-vague est indépendant du pH, c'est à dire indépendant à tous les pH ou dans une région bien définie (cf. par exemple la vague de réduction de R-NO_2 en milieu alcalin). En effet l'étude est beaucoup plus difficile dans une région où $E_{1/2}$ varie avec le pH, parce que le pH lui-même change avec le pourcentage d'alcool.

Pour éliminer ou au moins diminuer l'influence d'autres facteurs, nous avons fabriqué des tampons aqueux identiques à ceux que nous avons préparés dans l'éthanol. Les acides sont partiellement neutralisés par la lithine (LiOH). En mélangeant les tampons aqueux et éthanolique du même acide, nous avons obtenu des solutions contenant les divers pourcentages d'alcool désirés.

I - Influences de la présence d'alcool :

Brièvement nous pouvons énumérer les facteurs qui peuvent changer le

comportement polarographique quand le pourcentage d'alcool augmente :

- La constante diélectrique diminue régulièrement (26) en allant d'une solution aqueuse ($\epsilon = 78$) à une solution éthanolique ($\epsilon = 24,3$) (cf. fig. 6). Donc avec la quantité croissante d'éthanol, les substances sont moins dissociées. La formation de paires d'ions est favorisée. On peut s'attendre à une réduction plus difficile.

- La viscosité de l'éthanol est un petit peu plus grande que la viscosité de l'eau. Ainsi toute chose égale par ailleurs, le courant de diffusion (qui est approximativement inversement proportionnel à $n^{1/2}$) ne doit pas diminuer beaucoup. Mais la viscosité des mélanges eau-éthanol passe par un maximum (à 50 % d'éthanol environ) (21) (cf. fig. 7). Le courant de diffusion doit passer par un minimum.

- La solubilité de la plupart des substances organiques est plus grande dans l'alcool. Cela implique (28) :

- a) une diminution d'activité du dépolarisant, donc une réduction plus difficile ;
- b) une diminution des phénomènes d'adsorption à l'électrode de mercure.

- L'effet de solvation est lié aux facteurs précédents. Le dépolarisant (ion ou molécule) est différemment solvaté dans les différents mélanges eau-éthanol. Le changement dans les espèces qui diffusent aura une influence sur le potentiel de demi-vague et le courant de diffusion.

- La structure de la double couche peut être modifiée par les molécules d'alcool adsorbées. Par exemple, par un changement dans la valeur de Ψ , potentiel à la limite de la partie diffuse de la double couche.

II - Problème du potentiel de jonction :

L'électrode de référence étant une électrode de calomel saturé à rem-

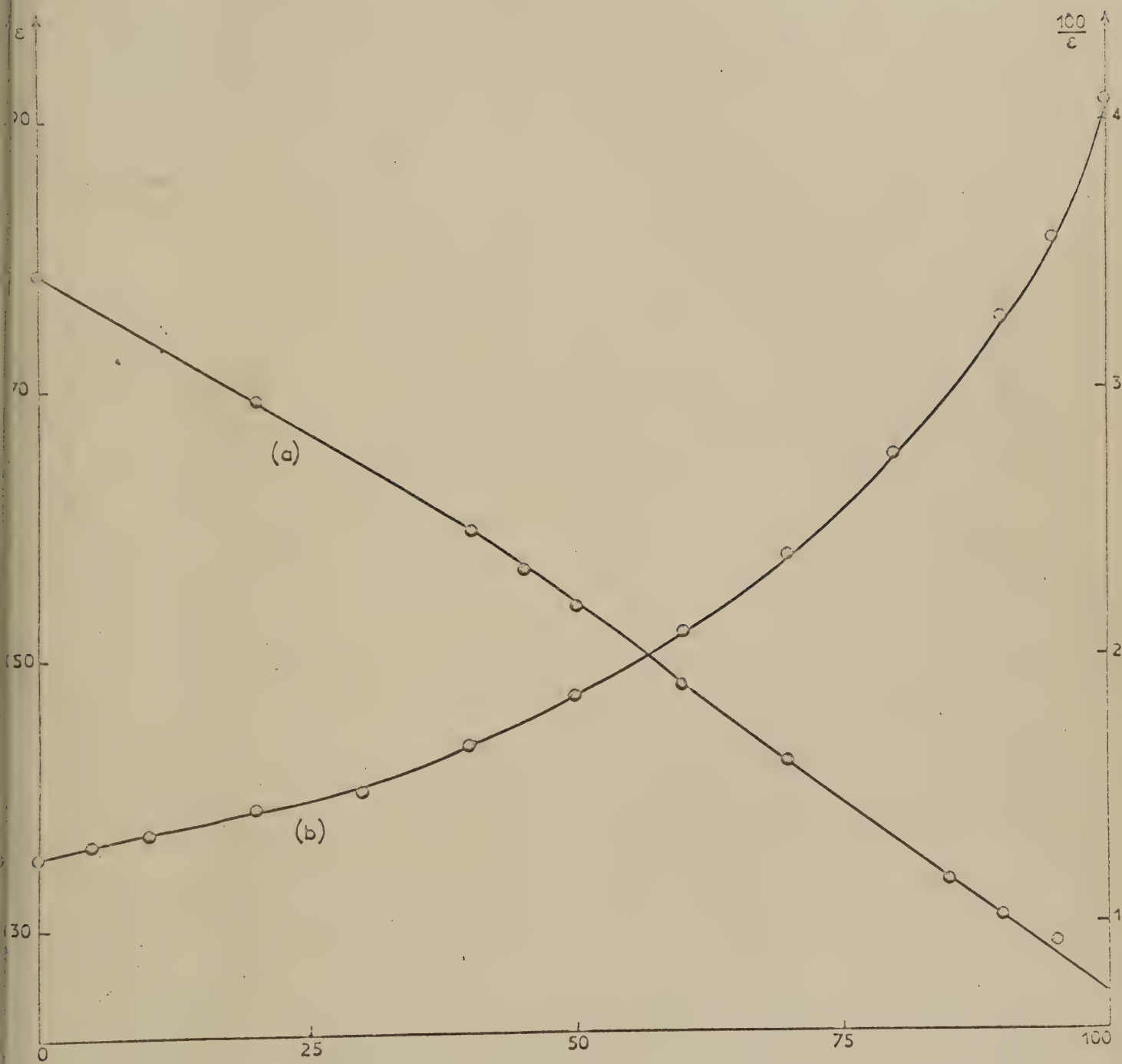


Figure 6 : (a) Variation de la constante diélectrique ϵ avec le pourcentage d'éthanol en volume.

(b) Variation de $1/\epsilon$ avec le pourcentage d'éthanol en volume.

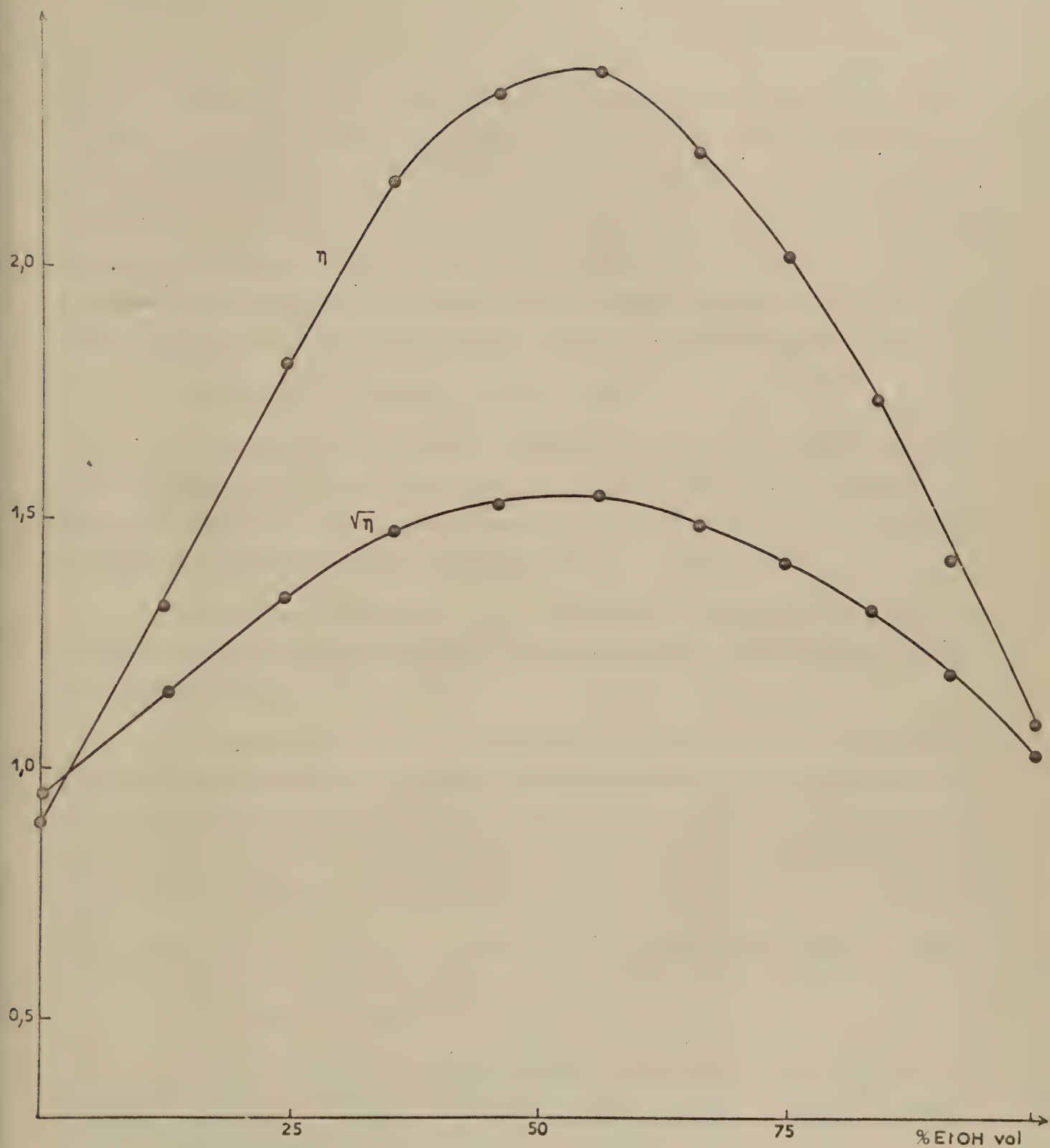


Figure 7 : Variation de la viscosité η et de $\eta^{1/2}$ avec le pourcentage d'éthanol en volume.

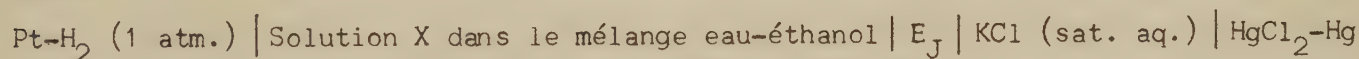
plissage aqueux, le potentiel mesuré comprend toujours le potentiel de jonction liquide entre le pont agar-agar KCl saturé et la solution hydroalcoolique ou alcoolique. Pour une solution hydroéthanolique de composition donnée, nous pouvons supposer que le potentiel de jonction liquide ne dépend que de la composition du solvant (29). Il semble que cette supposition est valable pour les conditions expérimentales que nous avons choisies : la concentration du sel de fond (0,1 M LiCl) est petite par rapport à celle de KCl (ou KNO_3) saturé ($\sim 3,5$ M). Le courant à travers la jonction est donc porté presque exclusivement par K^+ et Cl^- .

Ce potentiel de jonction liquide inclut :

- le potentiel de diffusion dû à la différence entre les coefficients de diffusion de l'anion et du cation qui transportent le courant. Ce potentiel est d'ailleurs réduit au minimum en utilisant un pont de KCl ou KNO_3 ; les mobilités ioniques du cation et de l'anion sont voisines.

- le potentiel "d'interphase" dû à la solvatation inégale des ions dans les solutions de composition différente. On ne peut éliminer ce potentiel ni le calculer théoriquement (30).

Plusieurs auteurs (31-35) qui ont étudié l'effet d'alcool sur le comportement polarographique de substances organiques n'ont pas fait une correction pour le potentiel de jonction liquide. Cependant ce potentiel n'est pas négligeable (29, 36-38). GUTBEZAHLE et GRUNWALD (29) ont analysé les effets du solvant sur le pK de divers acides et calculé le potentiel de jonction liquide E_J pour la cellule



Leurs valeurs sont données ci-dessous :

% EtOH par pesée	20	35	50	65	80	100
E_J (mV)	- 1,4	+ 6,4	+ 24,9	+ 43,5	+ 74,8	(+ 139)

Plus récemment, POPOVYCH (39) a affirmé que cette valeur de E_J inclut un autre terme, l'effet de milieu $\log_m \gamma_i$, qui est lié à la différence d'énergie libre standard d'un soluté i dans l'eau (wG°_i) et dans l'éthanol (sG°_i)

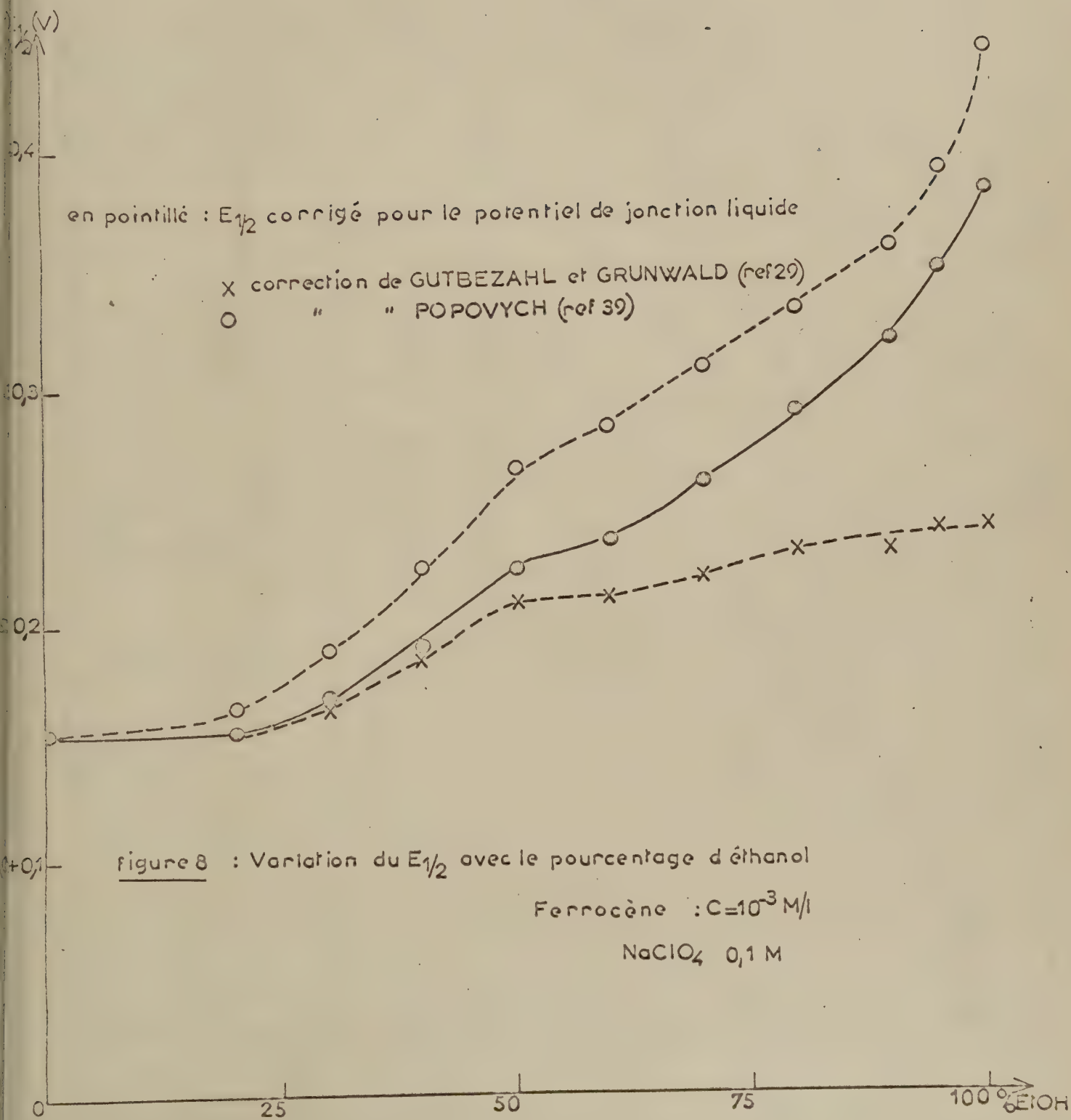
$$sG^\circ_i - wG^\circ_i = RT \ln_m \gamma_i$$

D'ailleurs on ne peut pas séparer ces deux facteurs expérimentalement bien qu'on puisse arriver à des valeurs de $E_J - \log_m \gamma = \delta$ (8). Cependant, au moyen d'une supposition non thermodynamique, on peut calculer l'effet de milieu d'un ion (par exemple du proton) et avoir finalement les valeurs de E_J pour des mélanges eau-éthanol. POPOVYCH a fait la supposition suivante : l'effet de milieu d'une molécule grosse et symétrique comme le tetraphenyl borate de triisooamyl-n-butyl ammonium $C_{19}H_{42}N^+(C_6H_5)_4^3$ est également partagé entre l'anion et le cation. Les valeurs de E_J entre le KCl 3,5 M du pont et le tampon aqueux-éthanolique sont indiquées dans le tableau suivant :

% EtOH par vol.	% EtOH par pesée	E_J en mV
0	0,0	0
20	16,2	- 10
40	33,2	- 31
60	52,0	- 50
80	73,4	- 43
90	85,4	- 40
100	100	- 63

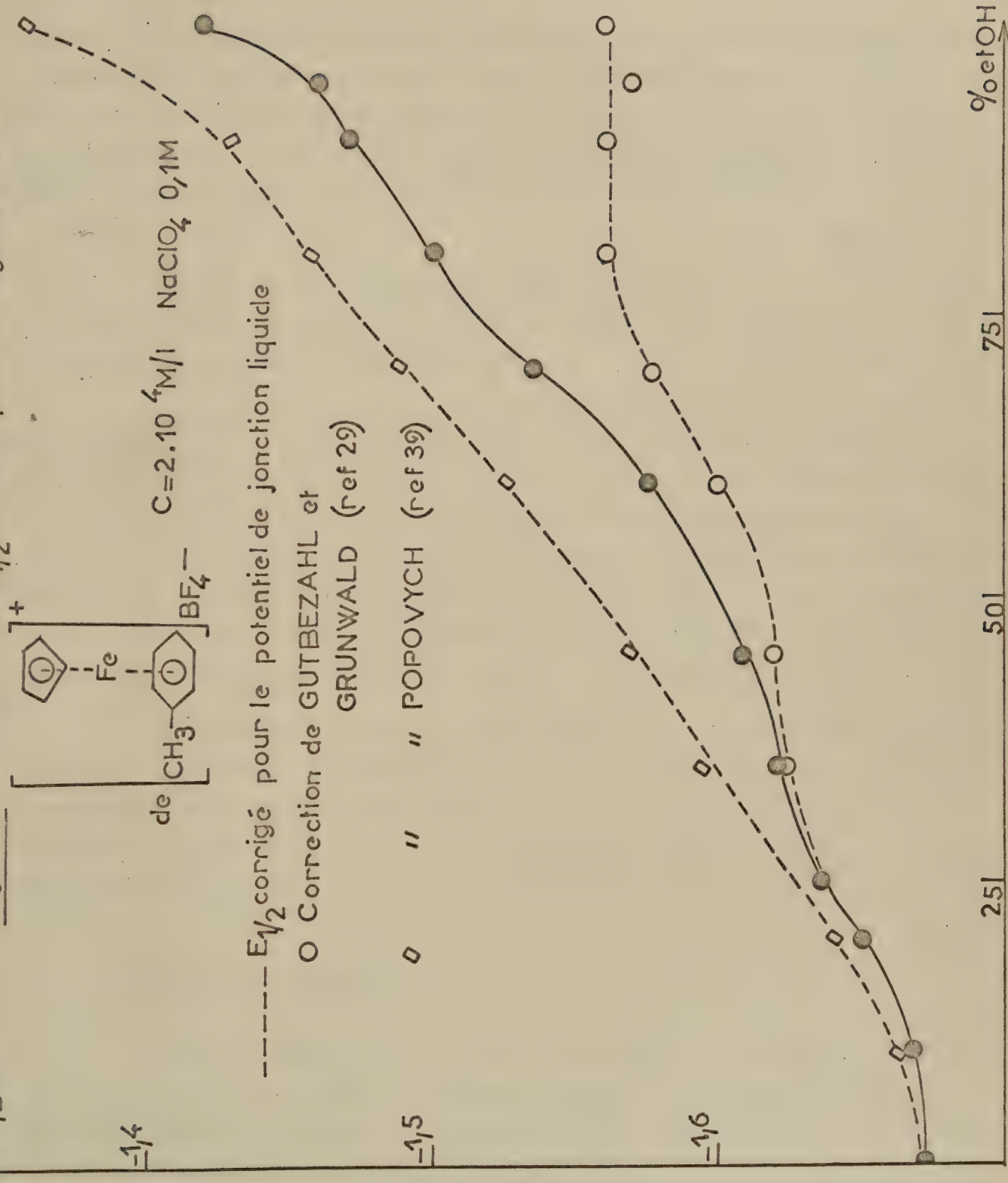
Nous remarquons tout de suite l'énorme différence entre les valeurs de E_J de POPOVYCH et celles de GUTBEZAHLE et GRUNWALD. (Ils ne s'accordent pas même sur le signe). D'autres études récentes (40, 41) sont plutôt en faveur des résultats de POPOVYCH.

Au commencement de de travail, nous avons noté que des couples redox



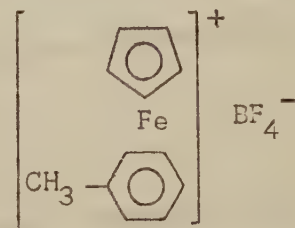
$\Delta E_{1/2}(V)$

Figure 9 Variation du $E_{1/2}$ avec le pourcentage d'éthanol



(comme le ferrocène-ferrocinium) ont été proposés comme point de référence pour la comparaison de potentiels de demi-vague en différents milieux (38, 41-43). Les couples étaient choisis en fonction de leur faible énergie libbe de transfert d'un solvant à un autre. Nous avons polarographié le ferrocène (vague anodique) dans les mélanges eau-éthanoliques. La variation de $E_{1/2}$ est donnée par la figure 8.

Un autre composé analogue, le tétrafluoroborate de toluène-cyclopentadiénylium-fer ($C_{12}H_{13}FeBF_4 = R^+BF_4^-$) nous a été aimablement fourni par R. DABARD (44).



Comme dans le cas du ferrocène, le potentiel de demi-vague devient plus positif quand le pourcentage d'alcool augmente (fig. 9). La différence $\Delta E_{1/2}$ entre le $E_{1/2}$ du ferrocène et le $E_{1/2}$ du $R^+BF_4^-$ est sensiblement constante ($\sim 1,8$ V). Bien que l'effet de l'éthanol soit comparable pour ces deux composés, il est sûr que le déplacement du potentiel de demi-vague n'est pas dû seulement au potentiel de jonction liquide. Dans les deux cas, nous avons mis en pointillé les valeurs de $E_{1/2}$ corrigées pour le potentiel de jonction liquide. On voit que le $E_{1/2}$ corrigé varie encore avec le pourcentage d'alcool.

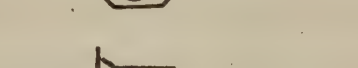
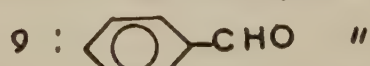
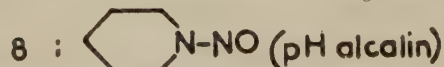
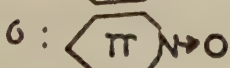
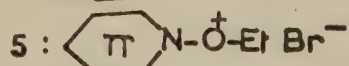
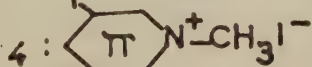
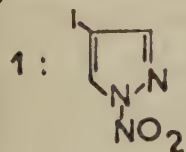
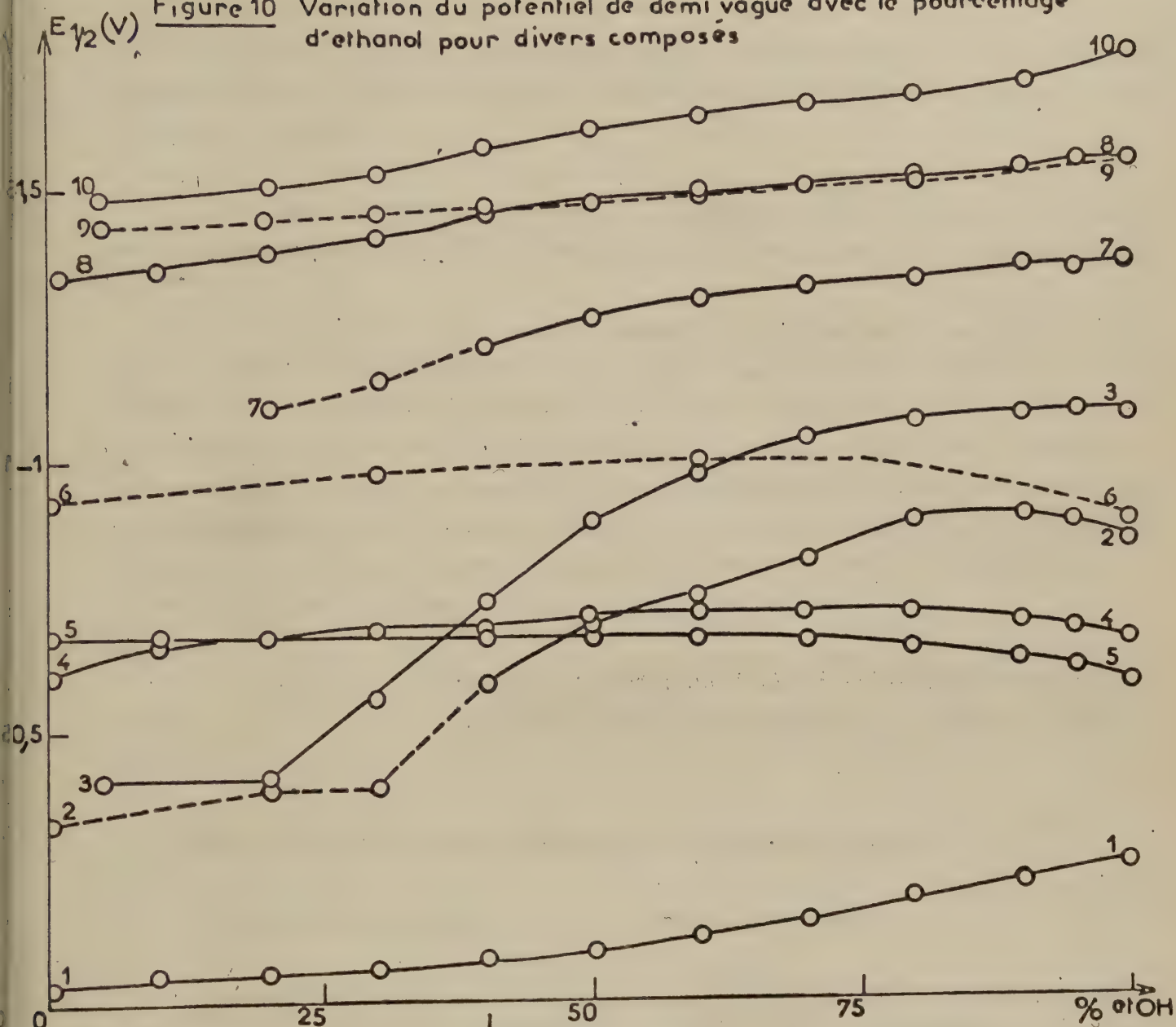
Un potentiel de jonction liquide de 50 à 60 mV est appréciable, si nous considérons le fait que la différence de potentiel de demi-vague mesuré en solution aqueuse et en solution alcoolique est souvent de l'ordre de 200 à 300 mV et quelquefois inférieure à 50 à 100 mV. Mais étant donné l'incertitude actuelle des valeurs de E_j , nous n'appliquerons pas de correction à nos mesures de potentiel.

III - Résultats expérimentaux :

Parmi les divers composés étudiés, nous n'avons pas trouvé le même comportement général. Nous pouvons cependant les grouper en quelques catégories selon la grandeur et la direction du changement de $E_{1/2}$. La figure 10 donne la variation détaillée de $E_{1/2}$ pour quelques-uns de ces composés.

1° Pour la plupart des substances étudiées, en allant de 0 jusqu'à

Figure 10 Variation du potentiel de demi vague avec le pourcentage d'éthanol pour divers composés



100 % d'éthanol, il y a un déplacement d'environ 250 mV vers les potentiels plus négatifs. Mais le $E_{1/2}$ ne varie pas linéairement ni de la même façon pour ces différents composés.

2° Pour quelques substances, par exemple le tétrachlorure de carbone, des halogénocamphres, $\Delta E_{1/2}$ est beaucoup plus grand, c'est à dire environ 500 mV.

3° Nous avons placé dans ce groupe les dépolarisants chargés positivement et réduits irréversiblement. Nous avons remarqué que pour ce type de composés, le $E_{1/2}$ passe par un maximum assez arrondi (entre 50 et 80 % d'éthanol) et retrouve en milieu alcoolique pratiquement la même valeur ou une valeur un peu plus positive qu'en milieu aqueux. Nous avons également noté que le potentiel de demi-vague est sensiblement le même dans l'eau pure et dans l'alcool pur pour les cations des bases du type pyridine ($E_{1/2}$ pour les composés réductibles en milieu acide, dans la zone où $E_{1/2}$ ne dépend pas du pH).

4° Pour les systèmes redox réversibles du type ferrocène-ferrocinium (charge 0/ + 1), le $E_{1/2}$ est déplacé vers les potentiels plus positifs (fig. 8 et 9).

IV - Théories proposées pour interpréter le déplacement de $E_{1/2}$

Trois interprétations principales ont été données :

1° CISAk (32), après avoir étudié la réduction de dérivés halogénés du cyclohexane, croit que la réduction devient plus difficile en présence d'alcool à cause d'un film d'alcool adsorbé qui inhibe le transfert de l'électron. Il a remarqué :

- a) que le déplacement est d'autant plus grand que le potentiel de l'électrode se trouve plus près du potentiel du maximum électrocapillaire.
- b) que le déplacement est d'autant plus grand que le solvant est plus adsorbé.

SCHWABE (33) pense aussi que l'inhibition du transfert de l'électron par l'alcool déplace le $E_{1/2}$ aux potentiels plus négatifs.

2° MAIRANOVSKII (34) a noté :

- a) que l'adsorption des composés organiques sur le mercure diminue généralement avec l'augmentation de la quantité du solvant organique.
- b) que le déplacement du $E_{1/2}$ est d'autant plus grand que le dépolarisant est plus adsorbé.

Il conclut que la réduction devient plus difficile parce que le solvant organique déplace le dépolarisant de la surface de l'électrode, car il suppose que la forme adsorbée du dépolarisant est plus facilement réductible que la forme non-adsorbée. De plus, MAIRANOVSKII affirme que lorsque la concentration du solvant organique est très grande, la désorption du dépolarisant est presque complète. Dans ces conditions la nature du solvant a peu d'effet sur le $E_{1/2}$.

3° MAIRANOVSKII (35) a aussi étudié la réduction du bromure de n-butyle dont le $E_{1/2}$ se trouve aux potentiels ($> 2,2$ V) où l'adsorption est impossible. Pour expliquer le déplacement du $E_{1/2}$ vers les potentiels plus négatifs, il fait appel à la "Théorie des vitesses de réaction absolue" de GLASSTONE, LAIDLER et EYRING (45). Si la concentration du complexe activé est proportionnelle à la concentration du dépolarisant, la constante de vitesse du transfert de l'électron k_{el}^0 est donnée par l'équation suivante :

$$k_{el}^0 = k_{el}^0(o) \frac{f_R}{f^\ddagger} \quad (1)$$

où f_R et $f^\ddagger$ sont les coefficients d'activité du dépolarisant et du complexe activé respectivement ; $k_{el}^0(o)$ est indépendant des coefficients d'activité.

Quand le pourcentage d'alcool augmente, la solubilité de la plupart de composés organiques augmente. Donc leur coefficient d'activité f_R diminue (54).

Par contre, l'effet du solvant organique sur $f^\neq$ est beaucoup moins grand, car le complexe activé formé entre le dépolarisant et l'électrode est influencé surtout par la nature du dépolarisant et la nature de l'électrode, et moins par un changement de solvant. D'autre part, d'après FRUMKIN (46) même si le solvant contient de faibles quantités d'eau, les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement à la surface de l'électrode ; un changement de la composition du solvant aura donc peu d'effet sur la concentration de l'eau à l'électrode et $f^\neq$ changera peu.

L'influence globale sur k_{el}° est donc négative, c'est à dire la vitesse diminue et la réduction devient plus difficile selon l'équation :

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln \frac{0,886 k_{el}^\circ}{D^{1/2}} + \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F} \ln t \quad (2)$$

où D est le coefficient de diffusion,

t le temps de chute ;

α le coefficient de transfert ;

n_α le nombre d'électrons transfert dans le stade déterminant de la réaction.

Par contre, pour la réduction irréversible des composés organiques qui portent une charge, la solubilité diminue en général avec le pourcentage croissant d'alcool. Le coefficient d'activité f_R augmente tandis que $f^\neq$ change peu. Le $E_{1/2}$ devient donc plus positif.

Pour les systèmes réversibles $A + ne \rightleftharpoons B$

$$E_{1/2} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{f_B}{f_A} \right) \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1/2} \quad (3)$$

où E° est le potentiel standard du système rédox, f_A et f_B les coefficients d'activité, D_A et D_B les coefficients de diffusion.

Le remplacement d'une solution aqueuse par une solution aqueuse-alcoolique entraîne un changement dans les deux termes à droite, surtout dans E° et les coefficients d'activité, parce que le changement de D_A/D_B est généralement petit.

LOTHE et ROGERS (31) qui ont étudié l'effet de l'alcool méthylique sur le $E_{1/2}$ du tetrachlorure de carbone expliquent aussi le déplacement négatif du $E_{1/2}$ à partir de la théorie des vitesses de réaction absolue. La facilité de la réduction correspond à une plus grande stabilité du complexe activé, c'est à dire une plus faible énergie d'activation. Les auteurs pensent que pour le composé étudié, l'eau stabilise le complexe activé. Avec la quantité croissante d'alcool, le complexe devient moins stable : l'énergie d'activation augmente, le $E_{1/2}$ devient donc plus négatif.

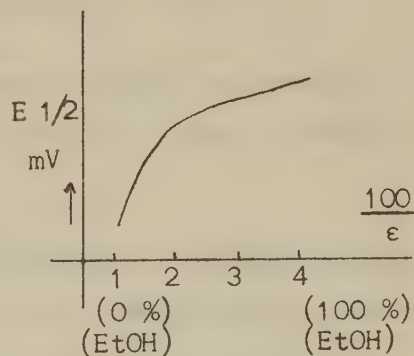
V - Interprétation des résultats :

Bien que nous ayons choisi les composés organiques dont le $E_{1/2}$ ne dépend pas du pH, l'interprétation du déplacement du potentiel de demi-vague avec la quantité croissante d'alcool est beaucoup plus difficile que celle des ions métalliques. Pour ces ions (au moins, où il n'y a pas formation de complexes), le $E_{1/2}$ devient plus positif (47-49) et varie linéairement avec l'inverse de la constante diélectrique selon l'équation de BORN :

$$E_w^{\circ} - E_s^{\circ} = \frac{Ne^2}{2F} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \quad (4)$$

où E_w° et E_s° sont les potentiels standards dans l'eau et dans le solvant organique, ϵ_w et ϵ_s les constantes diélectriques, r_1 et r_2 les rayons ioniques, N le nombre d'Avogadro, e la charge de l'électron.

Par contre, pour les composés organiques étudiés, nous n'avons jamais trouvé une telle dépendance. L'allure de la courbe $E_{1/2} = f\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ a la forme indiquée schématiquement ci-contre. Elle montre que l'effet électrostatique n'est pas le seul qui entre en jeu. Comme nous l'avons indiqué ci-dessus (page 20) l'effet de solvation et l'influence sur l'adsorption et sur l'activité du dépolarisant doivent être considérés.



1°) Vagues irréversibles de dépolarisants non chargés :

L'application que MAIRANOVSKII a fait de la théorie des vitesses de réaction absolue semble la meilleure explication pour expliquer l'effet d'alcool sur le $E_{1/2}$ des composés organiques. En effet le déplacement positif ou négatif du potentiel de demi-vague peut s'expliquer par une influence importante sur f_R (venant du changement de la solubilité du dépolarisant) et une influence minime sur $f^\#$. La cause du changement de la vitesse du transfert de l'électron est donc différente de celle proposée par CISAK et SCHWABE où l'alcool adsorbé inhibe le transfert.

L'adsorption du dépolarisant joue certainement un rôle (voir la figure 10 : le grand déplacement de $E_{1/2}$ du CCl_4 et du dichloro-camphre, dont le potentiel de réduction en milieu aqueux se trouve près du maximum de la courbe électrocapillaire ; à ce maximum en effet l'adsorption est plus importante), mais elle ne constitue pas à elle seule une explication satisfaisante pour les résultats obtenus. D'une part l'hypothèse que la forme adsorbée du dépolarisant est plus facilement réductible que la forme non-adsorbée, n'est pas toujours valable (12). D'autre part, l'affirmation de MAIRANOVSKII selon laquelle le potentiel de demi-vague est sensiblement le même pour tous les solvants organiques lorsque ceux-ci contiennent peu d'eau semble contredite par les résultats de RADIN et de VRIES (55) ; de plus, on ne comprend pas très bien pourquoi pour quelques cas étudiés (par exemple les courbes 1 et 10 dans la figure 10) le $E_{1/2}$ se déplace considérablement dans la région de 80 à 100 % d'éthanol.

2°) Vagues irréversibles de dépolarisants chargés positivement :

Il n'est pas facile d'expliquer pourquoi pour de tels composés le $E_{1/2}$ n'est pas régulièrement déplacé vers les potentiels positifs, comme on devrait observer d'après les équations (1) et (2).

Dans le cas d'anions, MAIRANOVSKII (50) a bien mis en évidence un déplacement considérable vers les potentiels positifs. Il est également difficile d'expliquer nos résultats à partir de l'adsorption : la solubilité diminuant,

1°) Vagues irréversibles de dépolarisants non chargés :

L'application que MAIRANOVSKII a fait de la théorie des vitesses de réaction absolue semble la meilleure explication pour expliquer l'effet d'alcool sur le $E_{1/2}$ des composés organiques. En effet le déplacement positif ou négatif du potentiel de demi-vague peut s'expliquer par une influence importante sur f_R (venant du changement de la solubilité du dépolarisant) et une influence minime sur $f^\#$. La cause du changement de la vitesse du transfert de l'électron est donc différente de celle proposée par CISAK et SCHWABE où l'alcool adsorbé inhibe le transfert.

L'adsorption du dépolarisant joue certainement un rôle (voir la figure 10 : le grand déplacement de $E_{1/2}$ du CCl_4 et du dichloro-camphre, dont le potentiel de réduction en milieu aqueux se trouve près du maximum de la courbe électrocapillaire ; à ce maximum en effet l'adsorption est plus importante), mais elle ne constitue pas à elle seule une explication satisfaisante pour les résultats obtenus. D'une part l'hypothèse que la forme adsorbée du dépolarisant est plus facilement réductible que la forme non-adsorbée, n'est pas toujours valable (12). D'autre part, l'affirmation de MAIRANOVSKII selon laquelle le potentiel de demi-vague est sensiblement le même pour tous les solvants organiques lorsque ceux-ci contiennent peu d'eau semble contredite par les résultats de RADIN et de VRIES (55) ; de plus, on ne comprend pas très bien pourquoi pour quelques cas étudiés (par exemple les courbes 1 et 10 dans la figure 10) le $E_{1/2}$ se déplace considérablement dans la région de 80 à 100 % d'éthanol.

2°) Vagues irréversibles de dépolarisants chargés positivement :

Il n'est pas facile d'expliquer pourquoi pour de tels composés le $E_{1/2}$ n'est pas régulièrement déplacé vers les potentiels positifs, comme on devrait observer d'après les équations (1) et (2).

Dans le cas d'anions, MAIRANOVSKII (50) a bien mis en évidence un déplacement considérable vers les potentiels positifs. Il est également difficile d'expliquer nos résultats à partir de l'adsorption : la solubilité diminuant,

l'adsorption doit devenir plus forte, et cet effet devrait également contribuer à un déplacement vers les potentiels positifs.

3°) Vagues réversibles :

Si l'on examine l'équation (3) pour les systèmes réversibles où l'influence du solvant organique porte sur E° et f_B/f_A , il est probable que pour les molécules comme le ferrocène où E° dans l'eau ne diffère pas beaucoup de E° dans l'éthanol (38). L'effet de l'éthanol porte surtout sur les coefficients d'activité.

VI - Conclusion :

Pour étudier de plus près l'influence du solvant organique, il serait absolument nécessaire de connaître la valeur du potentiel de jonction liquide (E_j). Nos résultats montrent en effet que dans bien des cas l'incertitude due à l'ignorance de E_j n'est pas négligeable devant les déplacements de $E_{1/2}$. Cependant l'allure générale de la variation de $E_{1/2}$, si l'on en excepte les dépolarisants chargés positivement et réduits irréversiblement, est conforme aux résultats déjà publiés. Même pour ces dépolarisants, d'ailleurs, la variation est beaucoup moins importante que dans le cas des dépolarisants non chargés, conformément aux prévisions théoriques. Il semble d'ailleurs difficile de déterminer de façon précise le facteur responsable du déplacement de $E_{1/2}$ dans un cas donné, les différents facteurs (adsorption, inhibition, changement des coefficients d'activité, stabilité du complexe activé) jouant en général dans le même sens.

Il faut ajouter que des études systématiques de l'influence de l'éthanol sur la structure de la double couche font défaut. Plusieurs auteurs (31, 76, 78) ont examiné et interprété le changement du potentiel ψ avec la concentration de l'électrolyte en solution aqueuse. Le potentiel ψ augmente lorsque la concentration de l'électrolyte diminue. Selon MEITES (72), d'après la théorie de GOUY-CHAPMAN, le même effet sera produit par une diminution de la constante diélectrique (comme c'est le cas dans notre étude avec l'augmentation de la quantité

d'éthanol). Donc, la quantité d'alcool croissant, le potentiel Ψ devrait augmenter, ce qui conduirait à un potentiel de réduction du dépolarisant plus négatif.

Si le dépolarisant porte une charge, l'effet du potentiel Ψ sur le potentiel de demi-vague sera donné par l'équation suivante (76) :

$$\Delta E_{1/2} \simeq \Delta \Psi \frac{\alpha n_{\alpha} - z}{\alpha n_{\alpha}}$$

z = charge ; α = coefficient de transfert ; n_{α} = nombre d'électrons intervenant dans le stade déterminant de la réaction.

L'effet du potentiel Ψ ne sera donc pas le même si la charge est positive ou négative.

D'autre part, on sait que le changement du potentiel Ψ n'a pas d'effet sur une vague très réversible comme la première vague de réduction des aldéhydes et des cétones aromatiques (79). Cela explique peut-être pourquoi dans le cas du benzaldéhyde (cf. fig. 10, courbe 9) le déplacement de $E_{1/2}$ avec le pourcentage d'éthanol est beaucoup moins grand que pour les autres composés non chargés.

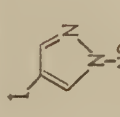
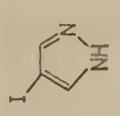
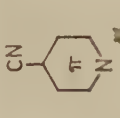
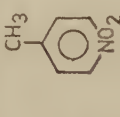
Nous n'avons pas insisté sur le changement du courant de diffusion (i_d) avec la quantité croissante d'alcool. Théoriquement, comme nous l'avons dit, $i_d \eta^{1/2}$ doit être constant lorsque la viscosité η change. Nous avons trouvé quelques cas où $i_d \eta^{1/2}$ est sensiblement constant. Mais le plus souvent il ne l'est pas, bien que $i_{d \text{ min.}}$ coïncide avec $\eta^{1/2}_{\text{max.}}$ (33, 53). (Cf. tableau II).

Dans quelques cas, $i_d \eta^{1/2} \simeq k_1$ pour la zone à forte concentration d'alcool et $i_d \eta^{1/2} \simeq k_2$ pour la zone à forte concentration d'eau.

Il est très probable que l'effet d'une solvation différente change la nature des espèces qui diffusent.

Dans d'autres cas, la solubilité dans l'eau ou dans l'éthanol est trop faible (par exemple le ferrocène et l'iodo-thiophène-2 dans l'eau, des sels quaternaires dans l'éthanol) pour qu'on puisse faire une comparaison de i_d avec le pourcentage d'alcool.

TABLEAU II : Variation de $i_d^{1/2}$ avec le pourcentage d'éthanol pour divers composés.

% EtOH (vol)	 $5 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	 $5 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	 $2 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	 $12,0 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	 $1,5 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	3 Br-camphre $25 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	 $2 \times 10^{-4} \text{ M/l}$	 10^{-4} M/l	Ferrocène 10^{-3} M/l
0	4,46		1,73	1,80	1,19	1,6			0,8
10	4,54		1,78	1,83	1,27	1,81	3,33		3,08
20	4,44	4,39	1,80	1,81	1,31	1,80	3,44		3,56
30	4,72	4,36	1,84	1,84	1,27	1,89	3,34	0,91	3,53
40	4,68	4,39	1,67	1,97	1,25	1,83	3,59	1,89	3,89
50	4,72	4,19	1,81	1,97	1,28	1,80	3,92	2,37	4,09
60	4,79	4,32	1,79	1,91	1,26	2,20	4,3	2,45	4,41
70	4,71	4,26	1,76	2,01	1,21	2,06	4,48	2,54	4,29
80	4,89	4,36	1,91	1,81	1,15	2,25	4,84	2,82	
90	4,83	4,28	1,8	1,74	1,10	2,07	4,7	2,76	
100	5,07	4,18		1,69	0,97	2,37	4,81	3,26	

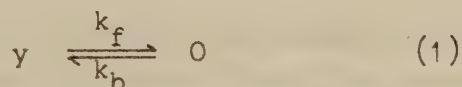
* Courant total en milieu alcalin.

CHAPITRE IV

COURANTS CINÉTIQUES

I - Les courants cinétiques de recombinaison base-proton :

Dans le chapitre II, nous avons noté à plusieurs reprises que le $E_{1/2}$ de quelques composés organiques change avec le pH bien que la fonction réductible soit généralement réduite sans intervention de proton dans le stade déterminant. Dans ces divers cas, la réduction électrochimique dépend elle-même de la vitesse d'une réaction chimique antécédente, ce qu'on peut décrire par le mécanisme suivant :



Y n'est pas réductible aux potentiels où O est réduit. k_f et k_b sont les constantes de vitesses de l'équilibre chimique, dont la constante d'équilibre K est égale à k_b/k_f .

Si la réaction (1) est assez rapide et si l'équilibre dans le volume de la solution est fortement déplacé vers Y , on peut observer un courant cinétique, c'est à dire un courant qui dépend partiellement ou totalement de la vitesse de formation de la substance électroactive O .

L'effet de la réaction chimique sur le comportement polarographique varie selon le rapport de la vitesse de cette réaction à la vitesse de diffusion (56) :

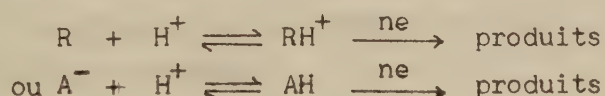
- si ce rapport est très grand, c'est à dire la vitesse de la conversion $Y \longrightarrow O$ est très rapide, on a une seule vague qui correspond à la réduction normale de O .

- si cette vitesse est moins rapide, la hauteur de la vague est due d'une part à la diffusion et d'autre part à la formation de O par la réaction chimique.

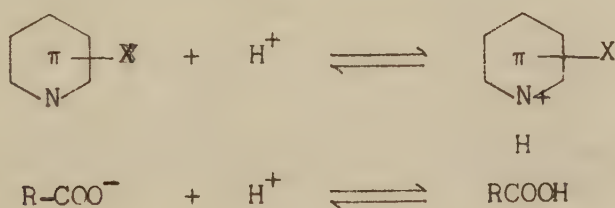
- si la vitesse est très lente, la hauteur de la vague correspond à la concentration à l'équilibre de la forme O.

- si l'équilibre est très déplacé en faveur de la forme y, le courant est purement cinétique, c'est à dire qu'il ne dépend que de la vitesse de la transposition $y \longrightarrow O$.

Parmi les divers types de vagues cinétiques (57-59), nous n'avons étudié que le cas où il y a recombinaison avec le proton selon le schéma :



Dans ces deux cas, la forme non protonisée n'est pas réduite aux potentiels où la forme protonisée se réduit. Parmi les composés que nous avons étudiés, les halogénopyridines et les acides carboxyliques portant une fonction réductible suivent le mécanisme ci-dessous.



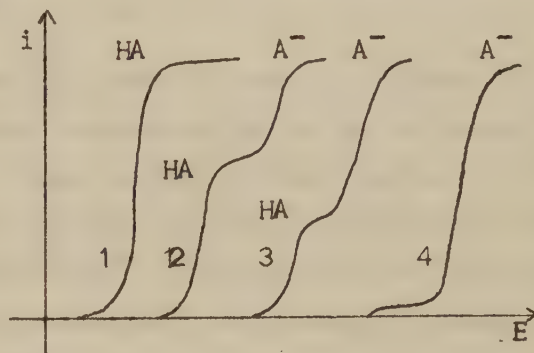
La proportion relative des formes protonisée et non protonisée dépend du pH et de la constante de dissociation K_A de la forme protonisée.

$$\frac{\text{forme non protonisée}}{\text{forme protonisée}} = \frac{K_A}{[H^+]}$$

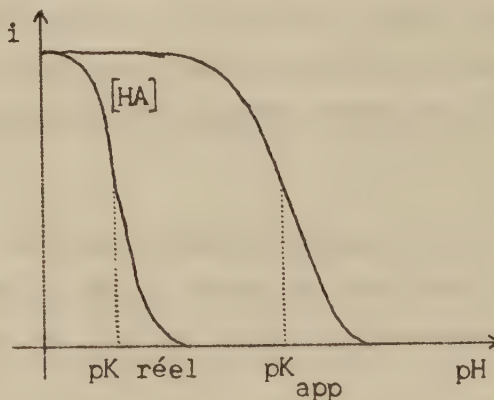
Quand le $pH < pK_a$ du composé, la forme protonisée est prédominante.

La vitesse de la réaction chimique n'a pas d'influence sur la réduction

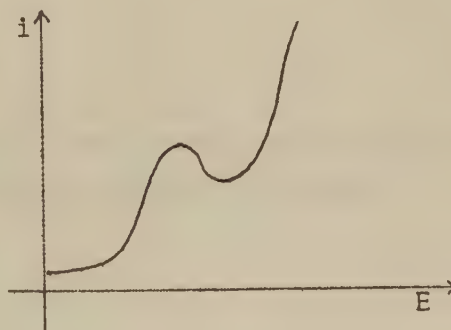
et le $E_{1/2}$ est indépendant du pH. Lorsque le pH s'élève et dépasse le pK_a , l'équilibre est progressivement déplacé vers la forme non protonisée. Mais la vitesse de recombinaison base-proton ou anion-proton est suffisante pour que la vague conserve une hauteur normale. Lorsque le pH augmente encore, la vitesse de recombinaison diminue, donc la hauteur de la vague décroît ; enfin la vague disparaît totalement. L'allure des polarogrammes lorsque le pH augmente est indiquée dans la figure schématique ci-contre. Il faut remarquer que la hauteur de la vague de HA des courbes 2 et 3 ne correspond pas à la concentration d'équilibre de HA dans la solution, parce que la forme HA est rapidement produite à la surface de l'électrode par la réaction chimique, et se réduit aussitôt en donnant lieu au courant cinétique.



Le changement de la hauteur de la vague avec le pH est donné schématiquement ci-contre. Le pH atteint lorsque le courant limite est égal à $\frac{i_d}{2}$ est le pK apparent (pK_{app}) de la forme protonisée en question.



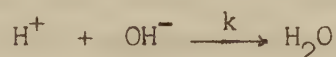
Quand le courant est plus faible que i_d , le polarogramme prend fréquemment une allure spéciale -vague en S- indiquée ci-contre.



La théorie de KOUTECKY (60) permet de calculer les constantes de vitesses k_f et k_b à partir de pK_a et pK_{app} .

$\log k_f = 0,12 - pK_a + 2 pK_{app} - \log \tau \dots (3)$ τ = temps de chute en secondes
et $K_a = k_b/k_f$.

L'application de ces équations aux résultats obtenus par divers auteurs donne souvent des valeurs de k_f qui s'écartent énormément de celles calculées par d'autres méthodes*. Théoriquement (61), la vitesse maximale d'une réaction contrôlée par la diffusion où il y a recombinaison en solution entre deux ions de charge opposée est de l'ordre de 10^{11} litres mole⁻¹ sec.⁻¹ ; et cela est confirmé par les résultats expérimentaux de sources différentes (62). Par exemple, EIGEN et DE MAEYER (63) ont mesuré la vitesse de la réaction :



et ont trouvé $k = 1,4 \times 10^{11}$ l. M⁻¹ sec.⁻¹. Or cette réaction entre ions est une des plus rapides qui existent. Si nous portons cette valeur de k dans l'équation (3), nous aurons un ordre de grandeur de la valeur maximale possible de $\Delta pK = pK_{app} - pK_a$. Lorsque $pK_a \geq 1$, ΔpK ne peut ainsi théoriquement dépasser 4 à 5 unités.

Par contre, le calcul de k par la méthode polarographique conduit souvent à des valeurs beaucoup plus grandes que la valeur théorique maximale et qui atteignent 10^{14} ; c'est à dire que la valeur de ΔpK est alors de l'ordre de 6 ou 7 unités (64-69).

II - Interprétations proposées :

Pour rendre compte de ces déviations, trois explications principales ont été proposées (cf. réf. (3) pour une étude détaillée et critique) :

* Voir le tableau page 816, référence (84).

1°) Changement du pH dans la partie diffuse de la double couche sous l'influence du potentiel Ψ : Etant donné le fait que pour un tam-

pon la charge d'un acide est toujours plus grande que celle de sa base conjuguée, l'équilibre acido-basique à la surface de la cathode est toujours déplacé vers la forme acide par rapport à l'équilibre dans le volume de la solution. Le pH au voisinage de l'électrode est donc inférieur au pH dans le volume de la solution. Selon MAIRANOVSKII (70), pour une solution de 0,1 M d'un électrolyte de charge 1/1, lorsque le potentiel $E \simeq -1,5$ V, la valeur de Ψ est d'environ 120 mV, ce qui correspond à une différence entre le pH à l'électrode et le pH dans le volume de la solution de plus de deux unités. Dans ces conditions, le pK_{app} trouvé expérimentalement serait deux unités plus élevées que le vrai pK_{app} .

2°) Changement du pK du dépolarisant sous l'influence du potentiel :

La réactivité du dépolarisant peut changer à cause de sa polarisation dans le champ électrique de l'électrode. GRABOWSKI et ses collaborateurs (67) ont étudié théoriquement et expérimentalement le comportement particulier de quelques benzaldéhydes substitués en position para.

Pour expliquer le courant cinétique anormal, ils ont supposé que l'orientation de la molécule dans le champ électrique augmente considérablement la basicité du dépolarisant, ce qui peut correspondre à une augmentation de pK de plusieurs unités.

3°) Adsorption du dépolarisant : MAIRANOVSKII (3, 34, 70, 71), a développé une théorie qui essaie d'expliquer les courants cinétiques anormaux de composés organiques. Son point de départ est le fait que la plupart des substances organiques sont adsorbées à l'électrode à gouttes de mercure (pourvu que les potentiels ne soient pas trop éloignés du maximum de la courbe électrocapillaire). D'après MAIRANOVSKII, la réduction aurait lieu non seulement dans le volume de la solution au voisinage de l'électrode, mais aussi et surtout à la surface même de l'électrode avec participation des molécules adsorbées. Le courant cinétique observé comprend donc une partie "surface" et une partie "volume". Même dans le cas où l'adsorption est très faible, la concentration du dépolarisant adsorbé serait beaucoup plus grande que celle dans le volume de la réaction. Cette augmentation

de la concentration augmente la vitesse de la recombinaison. De plus, pour les réactions avec préprotonisation (qui nous intéressent ici), la concentration des ions H^+ à l'électrode est également plus grande que celle dans le sein de la solution. L'auteur en conclut qu'en solution aqueuse la plupart des réductions avec préprotonisation ont lieu en surface, et qu'un courant cinétique purement en volume est très rare.

Cette hypothèse permettrait ainsi d'expliquer pourquoi la valeur de k_f calculée dépasse dans plusieurs cas la valeur théorique maximale de 10^{11} .

MAIRANOVSKII a élaboré des équations pour les vagues cinétiques en surface. Nous ne donnons ici que les principales pour mieux comprendre les conclusions qu'il en tire, et pour les comparer aux équations relatives aux vagues en volume.

Pour une vague cinétique *en volume* où la réduction électrochimique est précédée par la protonisation du dépolarisant (65) :

$$E_{1/2} = E^{\circ}_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad (5)$$

où $E^{\circ}_{1/2}$ est le potentiel de demi-vague en l'absence de phénomène cinétique. n_{α} est le nombre d'électrons intervenant dans le stade déterminant de la réaction.

K_a est la constante de dissociation de l'acide.

Quand le pH de la solution est plus grand que le pK_a du dépolarisant, on peut écrire :

$$E_{1/2} = E^{\circ}_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \ln \frac{[H^+]}{K_a}$$

La dépendance de $E_{1/2}$ par rapport au pH est donnée par :

$$\Delta E_{1/2} / \Delta pH = - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} \quad (6)$$

Donc, lorsque le pH augmente d'une unité, le $E_{1/2}$ devient plus négatif, la pente ($\Delta E_{1/2} / \Delta pH$) étant identique à celle du graphique semi-logarithmique

$$E_{1/2} = f \left(\log \frac{i_d - i}{i} \right)$$

Pour une vague cinétique de préprotonisation *en surface*, l'équation est beaucoup plus compliquée. Si l'adsorption du dépolarisant suit l'isotherme de Langmuir, l'équation de la vague est donnée par :

$$\phi = \phi_{1/2} - \frac{bb'}{b' - b} \log \frac{i}{i_{lim} - i} \quad (7)$$

tandis que l'expression pour $\phi_{1/2}$ (et $E_{1/2}$) est la suivante :

$$E_{1/2} = \phi_{1/2} + E_M = \frac{bb'}{b' - b} \left(\log \frac{n s F k'_{el} c}{\sigma_s i_{lim}} + \log \beta_o \Gamma_{\infty} + 0,43 a \phi_{1/2}^2 \right) \quad (8)$$

E_M = potentiel d'adsorption maximum du dépolarisant dans la solution.

$\phi_{1/2}$ = potentiel de demi-vague rapporté au potentiel E_M c'est à dire le potentiel où $i = \frac{i_{lim}}{2}$.

$bb'/b' - b$ = pente du graphique semi-logarithmique avec :

$$b = \frac{2,3 RT}{\alpha n_{\alpha} F} ; \quad b' = \frac{-2,3}{2 a \phi_{1/2}}$$

k'_{el} = constante de vitesse du transfert de l'électron en surface.

β_o = facteur de l'isotherme de Langmuir pour la forme non protonisée du dépolarisant quand $E = E_M$.

Γ_{∞} = concentration maximale de la substance adsorbée.

a = constante qui lie l'adsorption à la surface de l'électrode au potentiel.

σ_s = rapport des concentrations de la forme non protonisée à la forme protonisée à la surface de l'électrode.

i_{lim} = courant limite. La théorie n'est valable que si i_{lim} approche le courant de diffusion rapide.

Dans ce cas, on ne peut pas exprimer facilement la dépendance du $E_{1/2}$ par rapport au pH, parce que le changement du pH a une influence sur $\frac{bb'}{b' - b}$, sur σ_s et par conséquent sur le troisième terme de la parenthèse. Si l'on considère seulement l'influence du pH sur σ_s , lorsque le pH augmente, σ_s augmente ; donc la valeur de $\phi_{1/2}$ doit devenir plus négative et la pente du graphique devrait être égale à $bb'/b' - b$, c'est à dire à la pente de l'analyse semilogarithmique de

la vague (équation 7). Mais le troisième terme augmente en même temps. Donc l'effet global sur $\phi^{1/2}$ est un peu inférieur. Pour cette raison, la valeur de $\Delta E^{1/2} / \Delta pH$ doit être en général plus petite que la pente du graphique semi-logarithmique, et cet effet est d'autant plus sensible que le potentiel de demi-vague est plus négatif, c'est à dire que le pH est plus grand.

Enfin, si on examine les équations (6) et (7), on constate que la pente du graphique semi-logarithmique d'une vague cinétique en surface est plus grande que la pente de celle en volume (pente = $b = \frac{2,3 RT}{\alpha n_{\alpha} F}$).

MAIRANOVSKII a appliqué ces équations aux vagues cinétiques de plusieurs composés organiques. Les prévisions théoriques s'accordent assez bien avec les résultats expérimentaux et surtout avec la forme de la vague en S qui serait due à la désorption croissante du dépolarisant lorsque le potentiel augmente.

Quelle sera l'influence de l'éthanol sur les vagues cinétiques quand on passe d'une solution aqueuse à une solution éthanolique ?

Nous n'avons pas trouvé d'études sur le changement du potentiel Ψ avec l'addition de l'éthanol. Mais il est très probable que le potentiel Ψ augmente quand la constante diélectrique diminue (72). Une augmentation dans la valeur de Ψ doit produire :

- 1) Une plus grande différence entre le pH à l'électrode et celui dans le volume de la solution ;
- 2) Un plus grand effet de GRABOWSKI, c'est à dire une augmentation du pK du dépolarisant à cause du champ à l'électrode.

Par contre, la présence de l'alcool doit éliminer ou au moins diminuer beaucoup l'effet d'adsorption du dépolarisant. MAIRANOVSKII (73) affirme que pour les dépolarisants qui ne portent pas de charge, la constante de vitesse de protonisation décroît avec l'addition d'un solvant organique, et que cet effet est beaucoup plus grand quand la préprotonisation a lieu en surface, parce que dans ce cas l'adsorption du dépolarisant diminue également. L'auteur a même utilisé l'effet

de l'alcool pour montrer que la troisième vague de la réduction des dianions d'acide maléique est une vague en volume. En solution éthanolique donc, l'adsorption et la vitesse de protonisation diminuant, le ΔpK doit être inférieur à sa valeur en solution aqueuse.

III - Résultats expérimentaux :

Pour l'étude de vagues cinétiques dans l'éthanol, l'incertitude dans la valeur du potentiel de jonction liquide n'a pas de conséquence parce que nous n'avons pas besoin des valeurs absolues du potentiel de demi-vague. Ce qui nous intéresse, est le pH ($\approx pK$) où le $E_{1/2}$ commence à varier, la pente $\Delta E_{1/2}/\Delta pH$ et le pK_{app} (= pH pour lequel le courant atteint la moitié de sa valeur normale). Mais un autre problème (74) se pose ici : la corrélation des échelles de pH que nous avons utilisées en solution aqueuse et la solution éthanolique. Divers auteurs (37, 39, 75) ont étudié la possibilité d'avoir une seule échelle de pH dans l'eau et d'autres solvants amphiprotiques, mais leur opinion est qu'au stade actuel de nos connaissances une échelle unique de pH pour différents milieux (avec, par exemple, l'activité en solution aqueuse comme référence) n'est pas possible. Nous avons dit dans le premier chapitre que nous avons employé les tampons de référence de BATES et al. pour les solvants eau-éthanol de composition différente. Ces tampons constituent un point de repère pour une composition donnée mais ne s'accordent pas nécessairement entre eux, c'est à dire la même valeur de pH dans deux solvants de composition différente ne correspond pas nécessairement au même comportement acido-basique. Nous croyons cependant que les échelles sont valables pour la comparaison de ΔpK .

Comme exemple typique de vague cinétique, nous avons choisi le N-oxyde de la pyridine, pour lequel la variation du potentiel de demi-vague et du courant avec le pH est donnée par la figure 11. Dans le tableau III, nous avons rassemblé les valeurs de pK et de pK_{app} pour divers composés organiques. pK réel indique le pK mesuré par la méthode spectroscopique (U.V.) ou potentiométrique. On remarque que pour des bases hétérocycliques, le ΔpK en solution éthanolique est du même ordre de grandeur qu'en solution aqueuse. Dans presque tous les cas, $\Delta pK_{(EtOH)} > \Delta pK_{(H_2O)}$. Ce résultat contredit la conclusion de MAIRANOVSKII, selon laquelle le

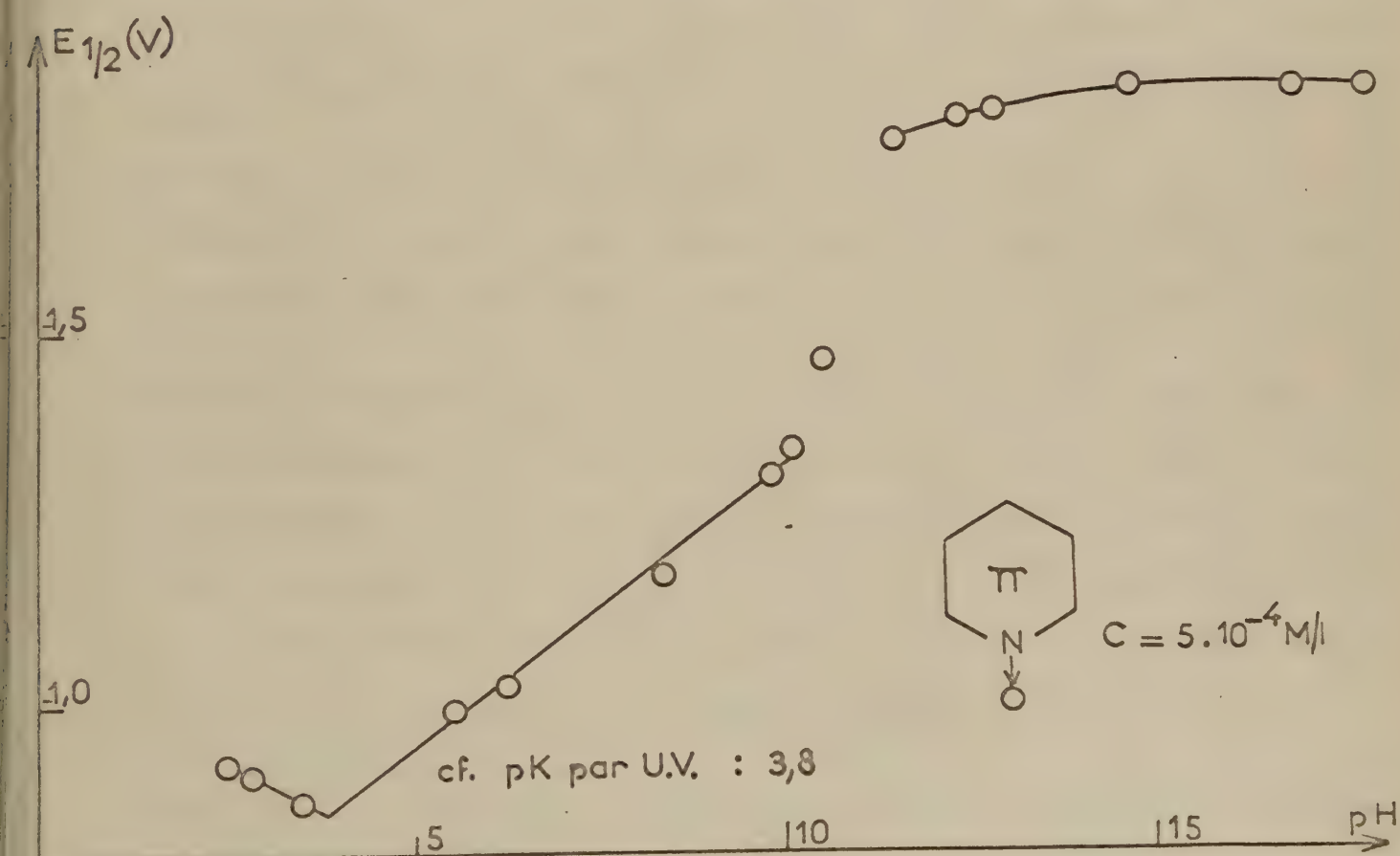
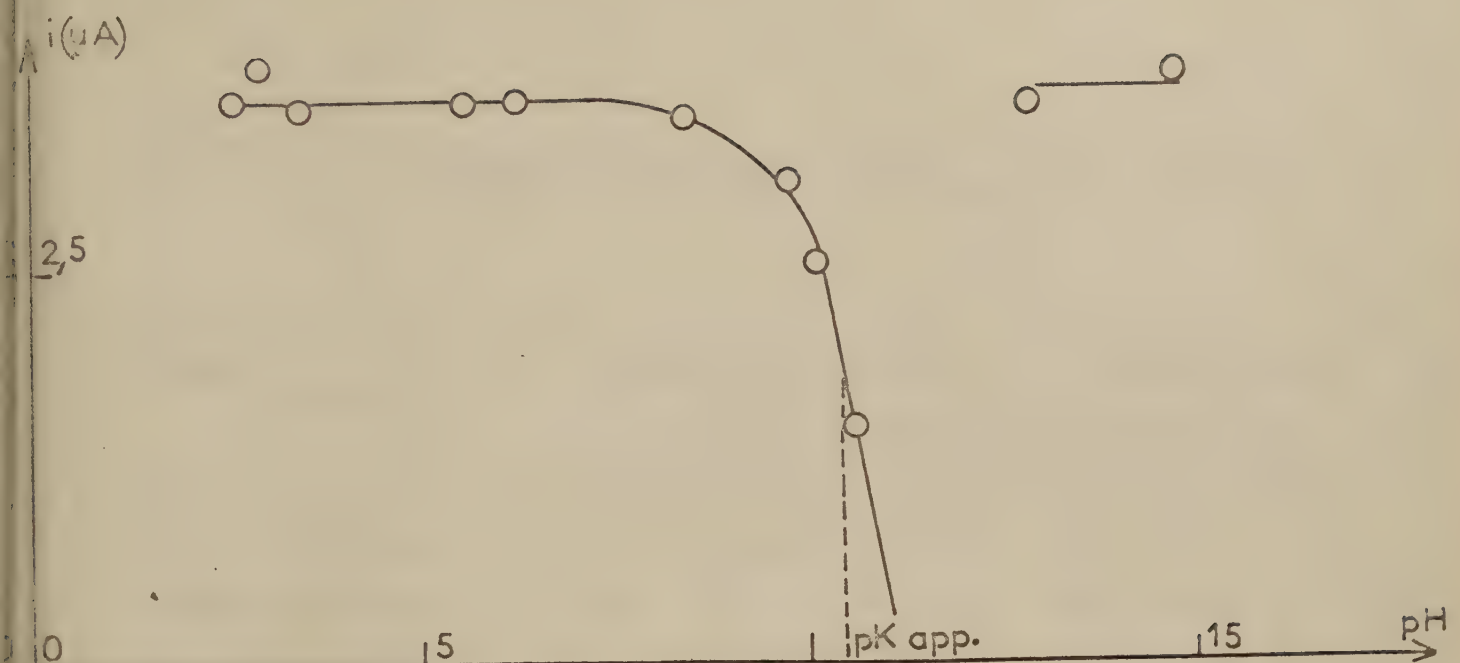


Figure 11: Variation du potentiel de demi-vague et du courant avec le pH pour le N-oxyde de la pyridine

TABEAU III : Valeurs de pK, pK apparent et ΔpK .

Composé	Solution éthanolique			Solution aqueuse		
	pK _{réel}	pK _{app.}	ΔpK	pK _{réel}	pK _{app.}	ΔpK
1) Chloro-4 pyridine	4,5	10,65	6,15	3,9	9,2	5,3
2) *Bromo-4 pyridine	4,3	11,0	6,7	3,85	9,55	5,7
3) Bromo-2 pyridine	-	8,95	-	0,9	8,05	7,15
4) Iodo-3 pyridine	3,9	11,3	7,4	3,25	$\geq 10,5^{\dagger}$	$\geq 7,25$
5) Amino-2 iodo-5 méthyl-4 thiazole	4,5*	11,75	7,25	3,5* ^h	$\geq 10^{\dagger h}$	$\geq 6,5$
6) Triiodo-2,4,5 imidazole	4,5	10,85	6,35	3,5 ^a	-	-
7) N-oxyde de la pyridine	3,8	10,4	6,6	0,8	7,5 ^b	6,7
8) N-oxyde de l'acide picolinique	3,5*	9,65	6,15	~ 0	7,25 ^b	$\sim 7,25$
9) Thiophène aldoxime-3	2,5	8,3	5,8	$\sim 0^c$	7,5	$\sim 7,5$
10) Acide phénylglyoxalique	7,2	9,55	2,35	1,2 ^d	6,8 ^d	5,6
11) Acide pyruvique	7,7	10,4	2,7	2,4 ^e	6,5 ^e	4,1
12) Acide iodoacétique	8,9	$\geq 11,5^{\dagger}$	2,6	3,2 ^f	$\geq 8,3^{g\dagger}$	$\geq 5,1$

* pK polarographique : pH où le E 1/2 commence à varier.

$\dagger$ pH où le E 1/2 ne change plus.

a : réf. 81 ; b : réf. 82 ; c : réf. 69 ; d : réf. 83 ; e : réf. 84 ; f : réf. 85

g : réf. 86 ; h : réf. 65.

TABEAU IV : Valeurs de k_f (constante de la vitesse de recombinaison).

Composé	k_f l.mole ⁻¹ sec. ⁻¹	
	Solution éthanolique	Solution aqueuse.
Chloro-4 pyridine	$2,1 \times 10^{16}$	$9,1 \times 10^{13}$
Bromo-4 pyridine	$1,6 \times 10^{17}$	$5,2 \times 10^{14}$
Bromo-2 pyridine	-	$4,6 \times 10^{14}$
Iodo-3 pyridine	$2,0 \times 10^{18}$	$\geq 10^{17}$
Amino-2 iodo-5 méthyl-4 thiazole	$5,0 \times 10^{18}$	$\geq 10^{16}$
Triiodo-2,4,5 imidazole	5×10^{16}	-
N-oxyde de la pyridine	$3,2 \times 10^{16}$	$4,7 \times 10^{13}$
N-oxyde de l'acide picolinique	2×10^{15}	$\sim 10^{14}$
Thiophène aldoxime-3	4×10^{13}	$\sim 10^{14}$
Acide phénylglyoxalique	3×10^{11}	$1,2 \times 10^{12}$
Acide pyruvique	4×10^{12}	$1,3 \times 10^{10}$

TABLEAU V : Pentes du graphique $E_{1/2} = f(\text{pH})$ et du graphique $E_{1/2} = f(\log \frac{i_d - i}{i})$

Composé	$\Delta E_{1/2} / \Delta \text{pH} \quad \text{mV}$		Pente du diagramme semi-logarithmique (mV) $E_{1/2} = f(\log \frac{i_d - i}{i})$ dans l'éthanol.	
	Solution aqueuse	Solution éthanolique	pH < pK	pH > pK
Chloro-4 pyridine	101	86	61	86
Bromo-4 pyridine	98,5	94	73	82
Bromo-2 pyridine	68 ^a	71	74	78
Iodo-3 pyridine	100	96	87	93
Amino-2 iodo-5 méthyl-4 thiazole	83 ^a	90	94	98
N-oxyde de la pyridine	78 ^b	74	50	55
N-oxyde de l'acide picolinique	79 ^b	75	52	55
Thiophène aldoxime-3	77	80	78	85
Thiophène aldoxime-2	77	76,5	68	98
Acide phénylglyoxalique	96	137	62,5	100

a : réf. 65

b : réf. 82

pK doit diminuer beaucoup en présence du solvant organique. Par contre, pour les *acides* le ΔpK en solution éthanolique est très inférieur à sa valeur en solution aqueuse. Mais ce résultat est encore en contradiction avec ceux de MAIRANOVSKII qui a étudié la réduction des dianions de l'acide maléique et qui indique une augmentation de la vitesse de protonisation à la suite de l'addition d'éthanol ou de dioxane (73), ce qu'il explique par une stabilité croissante du complexe activé avec la diminution de la constante diélectrique.

D'après l'équation de KOUTECKY (60) (Cf. page 35), nous avons calculé la constante de la vitesse de protonisation des composés étudiés. Les valeurs sont indiquées dans le tableau IV. Elles sont manifestement trop grandes. Même si l'on décale l'échelle de pH dans l'éthanol par - 1,85 Unités (comme le suggère POPOVYCH (38)), les valeurs de k_f restent supérieures à 10^{13} .

Le tableau V rassemble les valeurs de $\Delta E_{1/2} / \Delta pH$ (= pente de la variation du potentiel de demi-vague avec le pH), et de la pente de la courbe semi-logarithmique $E = f(\log \frac{i_d - i}{i})$. La pente $\Delta E_{1/2} / \Delta pH$ est sensiblement la même en solution aqueuse et en solution éthanolique.

Dans l'éthanol, la pente du diagramme semi-logarithmique avant le pK est systématiquement plus petite qu'après le pK ; ce résultat est encore analogue au résultat trouvé en milieu aqueux. Ce phénomène paraît donc lié, comme cela avait déjà été noté, à l'apparition du processus cinétique, mais son interprétation paraît actuellement difficile. (65)

Les valeurs de la pente $\Delta E_{1/2} / \Delta pH$ et de la pente du diagramme semi-logarithmique (après le pK) sont du même ordre de grandeur, ce qui paraît normal pour une vague en volume.

Les résultats de MAIRANOVSKII sont contredits non seulement dans les solutions éthanoliques pures, mais aussi dans le cas de mélanges eau-éthanol. Les valeurs de ΔpK relatives au N-oxyde de la pyridine mesurées dans des solutions éthanoliques à 30 % et à 60 % sont du même ordre ($\Delta pK > 5,5$ unités).

Ceci ressort également des résultats de HOLUBEK et VOLKE (80) qui ont fait une étude détaillée sur quelques dérivés halogénés de la pyridine dans une

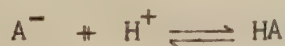
solution éthanolique à 50 %. Leurs résultats sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

Dérivé de la pyridine	pK (U.V.)	pK _{app}	Δ pK	k _f 1 mole ⁻¹ sec ⁻¹	dE 1/2/dpH mV
4-Cl	2,73	7,6	4,87	1,41 x 10 ¹²	70
2-Br	<0,4	6,75	6,35		85
4-Br	2,79	8,9	6,11	5,14 x 10 ¹⁴	70
2-I	1,11	8,4	7,29	2,29 x 10 ¹⁵	90
3-I	2,32	9,05	6,73	3,06 x 10 ¹⁵	75
4-I	2,93	9,75	6,82	7,85 x 10 ¹⁵	75

IV - Conclusion :

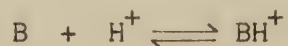
Le fait que le ΔpK ne diminue pas lorsqu'on remplace une solution aqueuse par une solution éthanolique est en contradiction avec les prévisions de MAIRANOVSKII. Les composés organiques sont beaucoup moins adsorbés en milieu éthanolique, ce qui est confirmé par le fait que dans ce milieu la vague en S est absente. On peut penser que si ΔpK (et par conséquent k_f) reste anormalement grand, ceci est dû à une influence accrue des effets liés au potentiel Ψ lorsqu'on passe de la solution aqueuse à la solution éthanolique. Comme nous l'avons déjà mentionné page 29, on peut supposer que le potentiel Ψ augmenterait avec le pourcentage d'éthanol, ce qui conduirait à une diminution du pH et à une augmentation du pK_a du dépolarisant au voisinage de l'électrode.

DELAHAY (76) a signalé que les courants cinétiques et les constantes de vitesse ne dépendent pas du potentiel Ψ lorsque la réaction s'effectue entre deux ions de charge opposée pour conduire à une molécule neutre. C'est le cas par exemple de la recombinaison d'un acide suivant le schéma :



Ce résultat permettrait d'expliquer pourquoi le ΔpK_a des acides est d'un ordre de grandeur très inférieur au ΔpK_a des bases. Lors du passage de l'eau à l'alcool, le phénomène d'adsorption disparaîtrait, d'où une diminution de ΔpK qui ne serait pas compensée par l'intervention de l'effet du potentiel Ψ .

Au contraire, dans le cas de bases du type :



le potentiel Ψ exerce une nette influence sur les constantes de vitesses de recombinaison. Lors du passage de l'eau à l'alcool, les effets d'adsorption disparaissant seraient compensés par les effets résultant de l'augmentation du potentiel , d'où la grande valeur de ΔpK_a même dans l'éthanol.

CONCLUSION

Phénomènes d'adsorption :

Dans les chapitres précédents, nous avons indiqué à plusieurs reprises que l'adsorption des dépolarisants est généralement très réduite en milieu éthanolique. Cf par exemple, l'absence du comportement particulier des dipyridyl-éthylènes, la disparition de la vague en S pour les oximes et les autres composés qui donnent des vagues cinétiques (Cf. aussi le comportement normal du bleu de méthylène en solution éthanolique (1)). Cela ne veut pas dire que le phénomène d'adsorption est toujours absent ou presque négligeable en milieu alcoolique. Si l'adsorption est liée à la solubilité nous pouvons nous attendre à une adsorption appréciable d'ions organiques qui sont en général moins solubles dans l'alcool.

L'étude de la courbe électrocapillaire de tels composés montre que cette prévision est vérifiée. En effet la courbe électrocapillaire est modifiée en présence de ces substances. Nous avons d'abord examiné l'influence du pourcentage d'éthanol sur la courbe électrocapillaire, avec LiCl 0,1 M/l comme électrolyte de base. La figure 12 montre que :

- 1) la tension interfaciale s'abaisse même quand le pourcentage d'éthanol est petit ;
- 2) le maximum de la courbe est repoussé vers les potentiels plus positifs ;
- 3) lorsque le pourcentage d'éthanol dépasse 50 %, la forme de la courbe change peu.

FRUMKIN et ses collaborateurs (46) ont déjà étudié les courbes électrocapillaires dans des mélanges eau-éthanoliques saturés avec NaCl ou NH_4Cl . D'après leurs conclusions, loin du maximum de la courbe électrocapillaire, l'eau est préférentiellement adsorbée par rapport à l'éthanol ; la cause en serait sa plus grande constante diélectrique.

La figure 13 indique le comportement de deux sels de la pyridine : le chlorhydrate du chlorure de N-pyridyl pyridinium-4 (I) et l'iodure de N-méthyl pyridinium (II). On remarque du côté négatif de la courbe l'adsorption liée au noyau pyridinique, et du côté positif la forte adsorption de l'ion I^- .

Mécanismes de réduction :

Nous avons examiné diverses fonctions (halogènes, liaison éthylénique, oximes, N-oxydes, dérivés N-alkylés de bases pyridiniques, dérivés N- et C-nitrés) en milieu éthanolique anhydre tamponné. Cette étude a permis de montrer que le mécanisme de réduction de ces fonctions n'est pas fondamentalement différent de celui observé en milieu aqueux. Toutefois, les dérivés C-nitrés présentent quelques anomalies : la variation de $E_{1/2}$ avec le pH ne s'effectue pas de la même manière qu'en milieu aqueux, et on retrouve en milieu alcalin la scission de la vague que l'on n'observait en milieu aqueux qu'en présence de certaines substances tensioactives.

Variation des potentiels de demi-vague en fonction du pourcentage d'éthanol :

De façon générale, les variations observées pour le $E_{1/2}$ de composés organiques sont analogues à celles obtenues antérieurement par divers auteurs. Les interprétations proposées (diminution de l'adsorption, changement des coefficients d'activité lié aux variations de la solubilité, influence de la structure de la double couche sur le complexe activé, phénomène d'inhibition) permettent de rendre compte des résultats. Cependant, il est difficile de déterminer l'influence relative de chacun des facteurs cités, qui jouent souvent dans le même sens.

D'autre part, une étude précise nécessiterait la connaissance des potentiels de jonction liquide, car les variations de $E_{1/2}$ ne dépassent pas quelquefois l'ordre de grandeur des incertitudes introduites par ces potentiels.

Courants cinétiques :

Les résultats obtenus montrent que, contrairement à ce que l'on pouvait

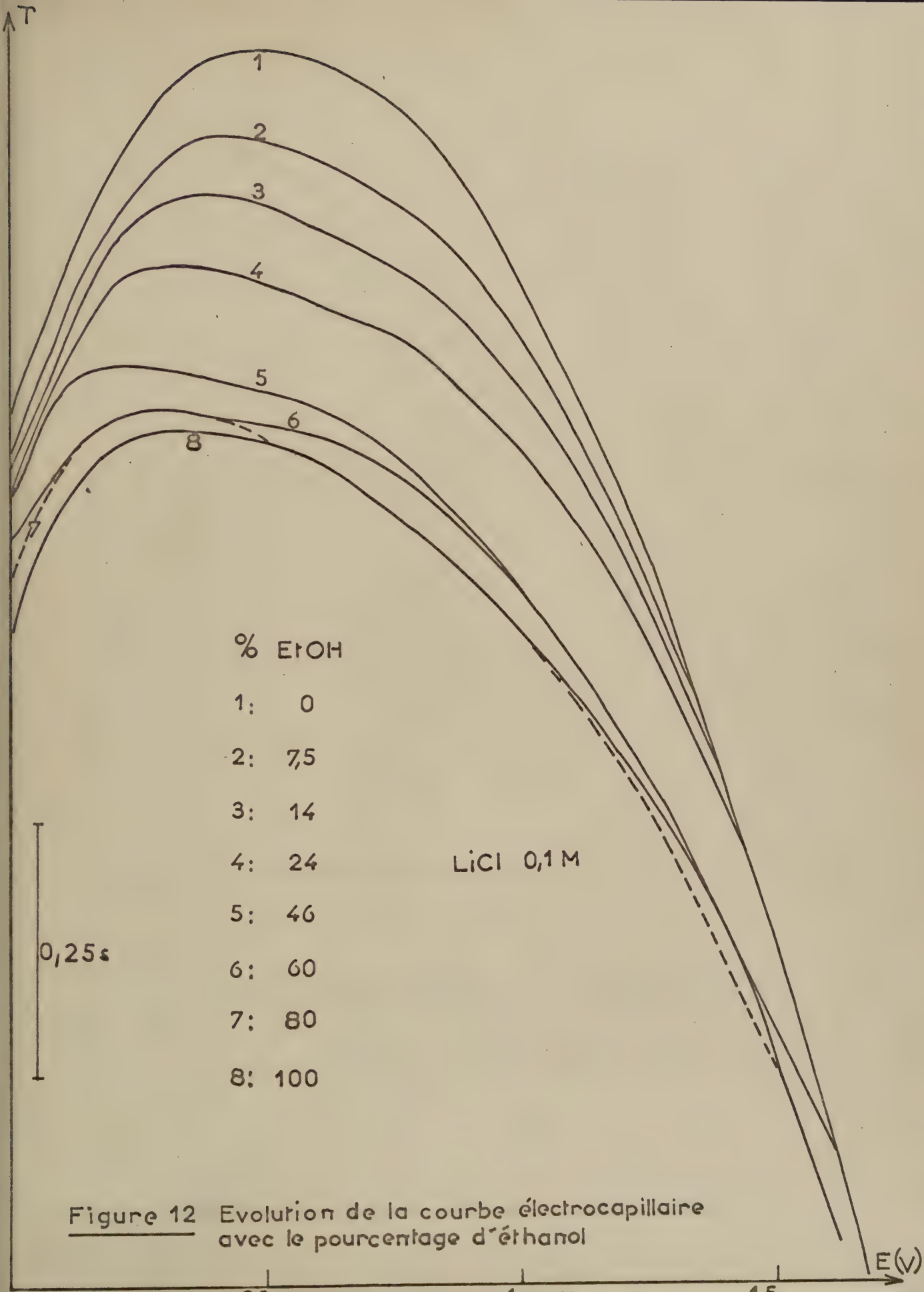
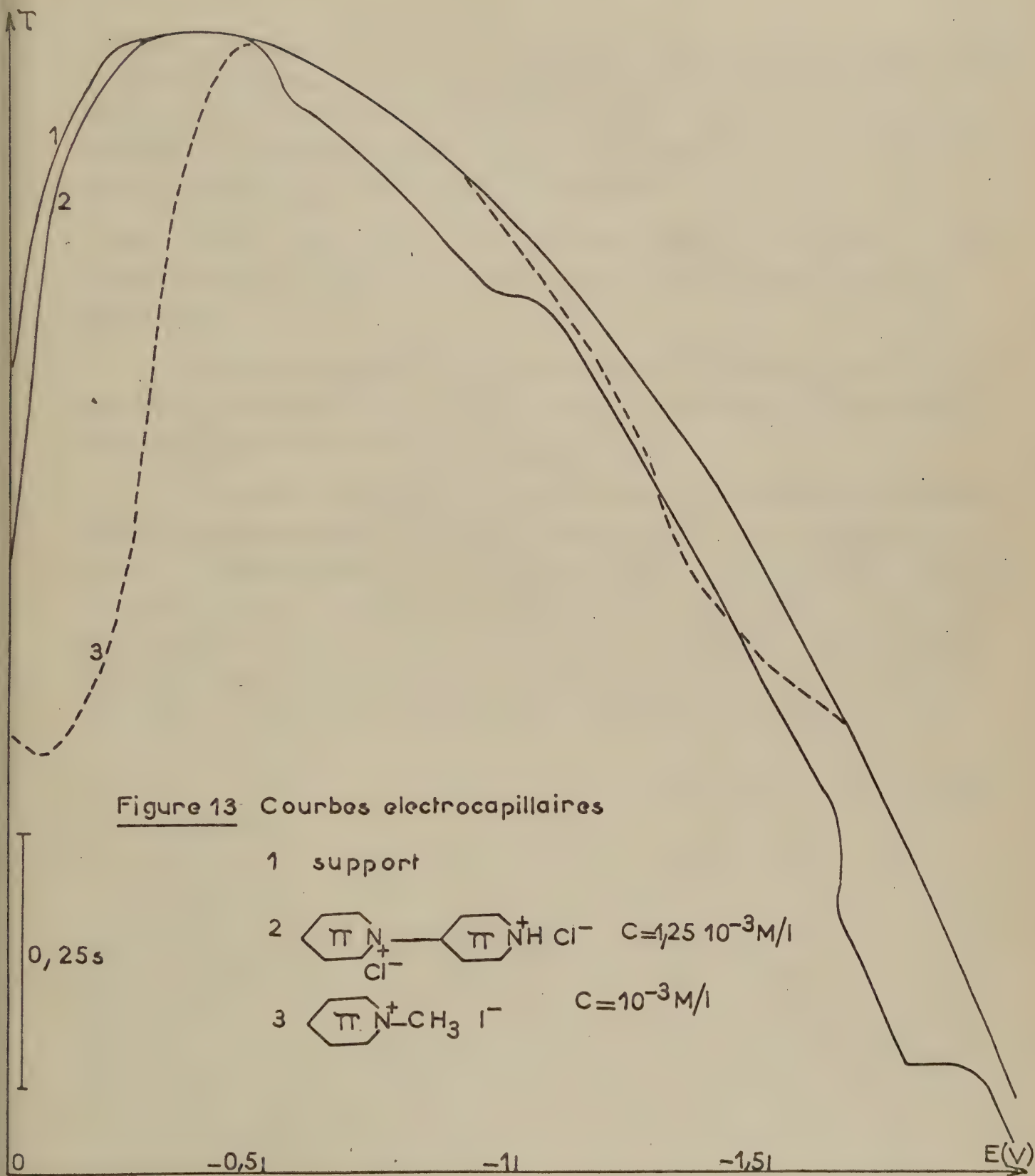


Figure 12 Evolution de la courbe électrocapillaire avec le pourcentage d'éthanol



prévoir à partir de la théorie des courants cinétiques en surface de MAIRANOVSKII, la différence ΔpK entre le pK apparent et le pK réel de bases non chargées ne diminue pas lorsqu'on passe du milieu aqueux au milieu éthanolique. Les constantes de vitesses de recombinaison base-proton mesurées polarographiquement excèdent alors de beaucoup les valeurs maximales théoriques.

Dans le cas où la base porte une charge négative, au contraire, ΔpK diminue fortement, ce qui est en opposition avec un cas analogue traité par MAIRANOVSKII.

Ces divers résultats peuvent s'interpréter si l'on suppose que les effets dus à l'adsorption sont compensés par une augmentation des effets liés au potentiel Ψ lorsque le pourcentage d'éthanol croît.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail montre que de nombreux problèmes restent à élucider, et que pour tirer des conclusions plus nettes, il faudrait disposer de renseignements qui font défaut à l'heure actuelle, entre autres, sur l'influence de l'éthanol sur la structure de la double couche, sur les valeurs du potentiel de jonction liquide pour des mélanges eau-éthanol, sur les effets de solvatation, sur les coefficients d'activité et sur le rapport exact entre les échelles de pH en milieu aqueux et en milieu éthanolique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.C. LUCY, Thèse, Dijon, 1965.
- (2) E. LAVIRON et J.C. LUCY, Bull. Soc. chim., (1966), 2202.
- (3) S.G. MAIRANOVSKII, Catalytic and Kinetic waves in Polarography (Tr. B.M. Fabuss). Plenum Press, New York, 1968.
- (4) L. NEMEC, J. Electroanal. Chem., (1964), 8, 166.
- (5) (a) G. CHARLOT et B. TREMILLON, "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus", Gauthier-Villars, Paris, 1963, chapitre IX.
 (b) I.M. KOLTHOFF, J. Phys. Chem., (1931), 35, 2732.
 (c) E.R. BISHOP, E.B. KITTREDGE et J.H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc., (1922), 44, 135.
 (d) L.D. GOODHUE, E.M. HIXON, J. Am. Chem. Soc., (1934), 56, 1332.
- (6) M.E. RUNNER et E.C. WAGNER, J. Am. Chem. Soc., (1952), 74, 2529.
- (7) R. SCHALL et A. TEZE, Bull. Soc. chim., (1961), p. 1783.
- (8) R.G. BATES, M. PAABO, et R.A. ROBINSON, J. Phys. Chem., (1963), 67, 1833.
- (9) M.E. RUNNER, J. Am. Chem. Soc., (1952), 74, 3567.
- (10) J.L. RABINOWITZ, E.C. WAGNER, J. Am. Chem. Soc., (1951), 73, 3030.
- (11) N. LIMOSIN, Thèse, Dijon, 1968.
- (12) E. LAVIRON, Bull. Soc. Chim., (1962), 418, E. LAVIRON et B. RIOLLET, Bull. Soc. chim., (1968), 5077.
- (13) M. DURVILLE, Diplômes d'Etudes Supérieures, Dijon, 1965.
- (14) E. LAVIRON et P. FOURNARI, Bull. Soc. chim., (1966), p. 518.
- (15) O. CERVINKA, Coll. czech. chem. comm., (1962), 27, 569.
- (16) P. SOUCHAY et P. SER, J. Phys. chem., (1952), 49, 172.
- (17) D.J. PIETRZYK et L.B. ROGERS, Anal. chem., (1962), 34, 936.
- (18) Ref. 3, pp. 124.
- (19) L. HOLLECK, B. KASTENING, Z. Elektrochem., (1962), 66, 396 ; (1959), 63, 166. Cf. aussi "Modern Aspects of Polarography" (Ed. T. Kambara), Plenum Press, New York, 1966, p. 129.
- (20) M. PERSON, Thèse, Dijon, 1964.

- (20) L.H. PIETTE, P. LUDWIG et R.N. ADAMS, Anal. chem., (1962), 34, 916.
- (21) D. STOCESOVA, Coll. Czech. chem. comm., (1949), 14, 615.
- (22) M. SUZUKI, J. Electrochem. Soc. Japan, (1954), 22, 63.
- (23) I. TACHI et M. SENDA dans "Advances in Polarography" (Ed. I.S. Longmuir), Pergamon Press, London, (1960), vol. 2, p. 454.
- (24) A. DARCHEN, Communication personnelle.
- (25) E. LAVIRON, Bull. Soc. chim., (1963), p. 2840 ; M. PERSON et E. LAVIRON, Ibid., (1968), p. 2669.
- (26) M.L. LE HUEROU et C.R. GUERILLOT, Compte-rendus, (1964), 258, 2549.
- (27) C.D. HODGMAN (Ed) Handbook of Chemistry and Physics, 30th Edition. The Chemical Rubber Publishing Co., Ohio, (1948), p. 1741.
- (28) Ref. 3, pp. 292-294.
- (29) B. GUTBEZAHLE et E. GRUNWALD, J. Am. Chem. Soc., (1953), 75, 565.
- (30) Ref. 3, p. 288.
- (31) J.J. LOTHE, L.B. ROGERS, J. Electrochem. Soc., (1954), 101, 258.
- (32) A. CIZAK, Roczniki Chem., (1962), 36, 1895.
- (33) K. SCHWABE dans "Progress in Polarography" (Ed. P. Zuman, I.M. Kolthoff), vol. I, Interscience Publishers, New York, (1962), chapitre 15.
- (34) S.G. MAIRANOVSKII, Talanta, (1965), 12, 1299. Voir aussi réf. 3.
- (35) S.G. MAIRANOVSKII et A.D. FILONOVA, Elektrokhimya (1967), 3, 1397.
- (36) L. MEITES, Polarographic techniques. Interscience Publishers, New York, (1965), p. 338.
- (37) R.G. BATES dans "The Chemistry of non-aqueous solvents" (Ed. J.J. Lagowski) Academic Press, New York, (1966), chapitre 3. Voir aussi réf. 8.
- (38) H. STREHLOW, Ibid. chapitre 4.
- (39) O. POPOVICH, Anal. Chem., (1966), 38, 588. O. POPOVICH et A.J. DILL, Anal. chem., (1969), 41, 456.
- (40) A.J. PARKER et R. ALEXANDER, J. Am. Chem. Soc., (1968), 90, 3313.
- (41) I.V. NELSON et R. IWAMOTO, Anal. Chem., (1961), 33, 1795 ; (1963), 35, 867.
- (42) H.M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW, Z. Elektrochem., (1960), 64, 483.
- (43) H. SCHNEIDER et H. STREHLOW, J. Electroanal. Chem., (1966), 12, 530.
- (44) R. DABARD, à paraître.
- (45) S. GLASSTONE, K. LAIDLER, H. EYRING, The theory of absolute reaction rates, Mc Graw-Hill, New York, 1941.

- (46) A.N. FRUMKIN, Z. Phys. Chem., (1923), 103, 43 ; R.A. MAIZLISH, I.P. TVERDOVSKOI et A.N. FRUMKIN, Zh. Fiz. Khim., (1954), 28, 87.
- (47) K. SCHWABE dans "Advances in Polarography" (Ed. I.S. Longmuir), Pergamon Press, London, Vol. III, (1960), p. 911. Voir aussi réf. 33.
- (48) I. ZLOTOWSKI et I.M. KOLTHOFF, J. Am. Chem. Soc., (1944), 66, 1431.
- (49) D.B. BRUSS et T. de VRIES, J. Am. Chem. Soc., (1956), 78, 733.
- (50) Réf. 3, p. 296.
- (51) M. von STACKELBERG et W. STRACKE, Z. Elektrochem., (1949), 53, 118.
- (52) J. HOLUBEK et J. VOLKE, Coll. Czech. Chem. Comm., (1960), 25, 3286.
- (53) R. PASTERNAK et H.O. HALBAN, Helv. Chim. Acta, (1946), p. 190.
- (54) I.M. KOLTHOFF, S. BRUCKENSTEIN dans "Treatise on Analytical Chemistry" (Ed. I.M. Kolthoff, P.J. Elving), Interscience Publishers, New York, 1959, Part. I, vol. I, chapitre 13.
- (55) N. RADIN et T. de VRIES, Anal. Chem., (1952), 24, 971.
- (56) R. BRDICKA, V. HANUS et J. KOUTECKY, dans "Progress in Polarography" (Ed. P. Zuman, I.M. Kolthoff), Vol. I, Interscience Publishers, New York, (1962), chapitre 7.
- (57) P. DELAHAY, New Instrumental Methods in Electrochemistry, John Wiley, New-York, (1954), chapitre V.
- (58) G. SEMERANO, Cont. Teor. e Sper. di Pol., (1951), 1, 197.
- (59) Réf. 3, chapitre II et chapitre IV.
- (60) J. KOUTECKY, Coll. Czech. Chem. Comm., (1953), 18, 597.
- (61) P. DEBYE, Trans. Electrochem. Soc., (1942), 82, 265.
- (62) R.P. BELL, The Proton in Chemistry, Methuen, London, (1959), chapitre VIII.
- (63) M. EIGEN et L. DE MAEYER, Z. Elektrochem., (1955), 59, 986.
- (64) E.M. EYRING, "Fast reactions in solution" dans "Survey of Progress in Chemistry" (Ed. A.F. Scott), Academic Press, London, Vol. 2, (1964), p. 62.
- (65) E. LAVIRON, Bull. Soc. chim., (1961), p. 2350.
- (66) Réf. 3, p. 131.
- (67) Z.R. GRABOWSKI et E. BARTEL, Roczniki Chem., (1960), 34, 611.
Z.R. GRABOWSKI et W. KEMULA dans "Die Polarographie in der Chemotherapie Biochimie und Biologie (I. Jenaer Symposium 1962), Akademi-Verlag, Berlin, (1964), p. 377.

- (68) R. BRDICKA, Coll. Czech. Chem. Comm., (1954), 19, (suppl. 2), 49.
- (69) H.J. GARDNER et W.P. GEORGANS, J. Chem. Soc., (1959), 4180.
- (70) S.G. MAIRANOVSKII, J. Electroanal. Chem., (1962), 4, 166.
- (71) S.G. MAIRANOVSKII, Electrochim. Acta, (1964), 9, 803.
- (72) Réf. 36, p. 256.
- (73) Réf. 3, p. 300.
- (74) Réf. 36, p. 338.
- (75) G. DOHERTY, Bull. Soc. chim., (1967), 415.
- (76) P. DELAHAY dans "Progress in Polarography" (Eds. P. Zuman et I.M. Kolthoff) Interscience Publishers, New York, vol. I, (1962), chapitre IV.
- (77) M. BREITER, M. KLEINERMAN et P. DELAHAY, J. Am. Chem. Soc., (1958), 80, 5111.
- (78) W.H. REINMUTH, L.B. ROGERS et L.E.I. HUMMELSTEDT, J. Am. Chem. Soc., (1959), 81, 2947.
- (79) Réf. 3, p. 159.
- (80) J. HOLUBEK et J. VOLKE, Coll. Czech. Chem. Comm., (1962), 27, 680.
- (81) R. MUTIN, Diplômes d'Etudes Supérieures, Dijon, 1962.
- (82) A. FOFFANI et E. FORNASARI, Gazz. Chim. Ital., (1953), 83, 1051, 1059.
- (83) S. ONO, M. TAKAGI et T. WASA, Coll. Czech. Chem. Comm., (1961), 26, 141.
- (84) H. STREHLOW dans "Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions", Vol. VIII, Part. II of "Technique of Organic Chemistry" (Ed. S.L. FRIES, LEWIS, and A. Weissberger, chapitre XV.
- (85) G. KORTUM, W. VOGEL et K. ANDRUSSOW "Dissociation Constants of organic acids in aqueous solution, Butterworths, London (1961), p. 293.
- (86) E. GERGELY et T. IREDALE, J. Chem. Soc., (1951), 3502.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : TECHNIQUE POLAROGRAPHIQUE - CONDITIONS EXPERIMENTALES . .	3
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDES DE DIVERSES FONCTIONS EN SOLUTION ETHANOLIQUE	
TAMPONNEE	8
I - Fonctions se réduisant sans intervention de protons dans le stade déterminant de la réaction	8
II - Fonctions se réduisant avec intervention de protons . .	11
<u>CHAPITRE III</u> : INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE MELANGES EAU-ETHANOL SUR LES POTENTIELS DE DEMI-VAGUE ET LES COURANTS DE DIFFUSION	19
I - Influence de la présence d'alcool	19
II - Problème du potentiel de jonction	20
III - Résultats expérimentaux	23
IV - Théories proposées pour interpréter le déplacement de E 1/2	24
V - Interprétation des résultats	27
VI - Conclusion	29
<u>CHAPITRE IV</u> : COURANTS CINETIQUES	32
I - Les courants cinétiques de recombinaison base-proton . .	32
II - Interprétations proposées	35
III - Résultats expérimentaux	40
IV - Conclusion	45
<u>CONCLUSION</u>	47
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	50

